
BIOCHEM.
LIBRARY



ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Band LXXVII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1851.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*
und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band I.

Heidelberg.
Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.
1851.

Inhaltsanzeige des LXXVII. Bandes.

Erstes Heft.

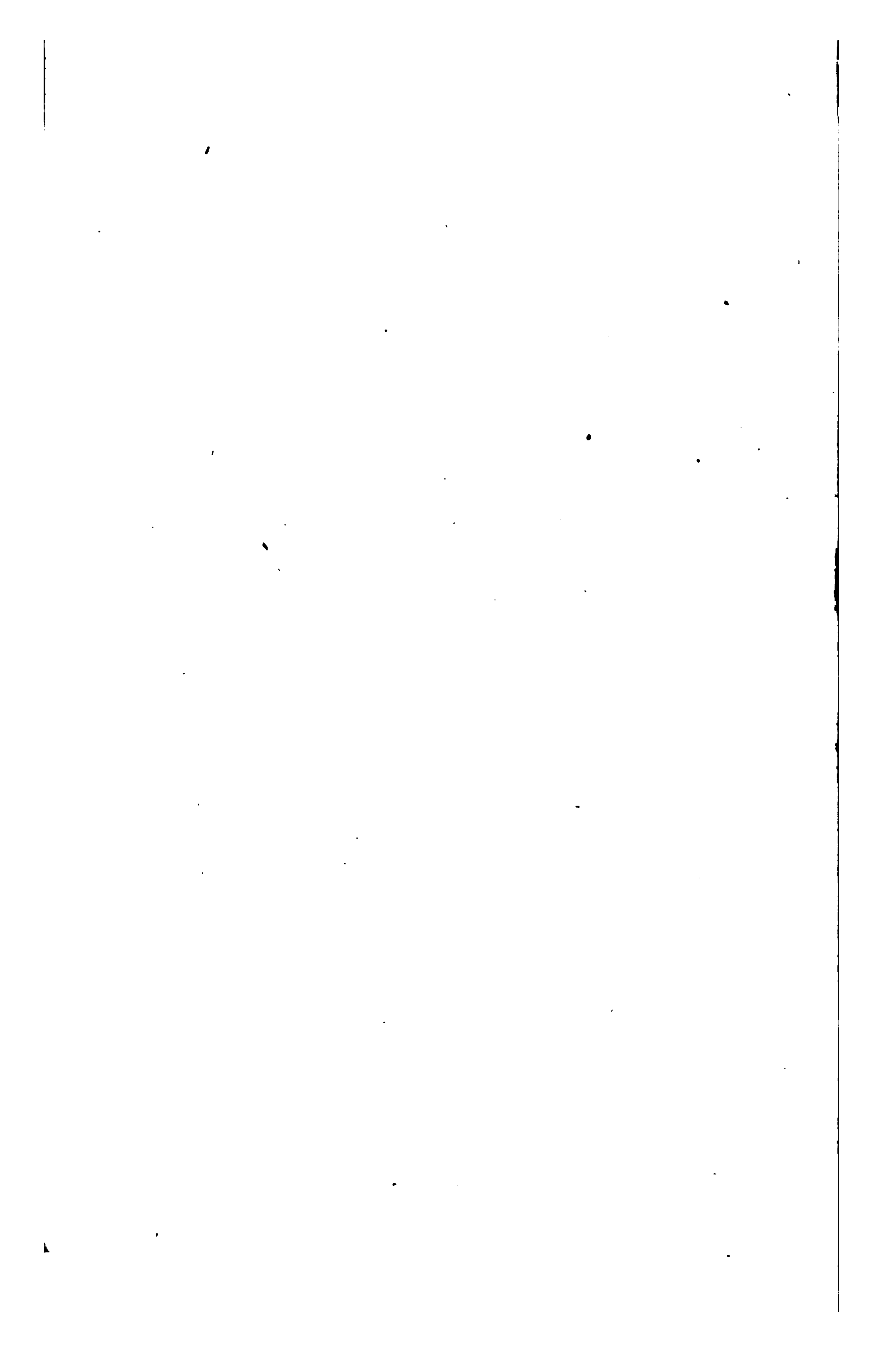


Zweites Heft.

Drittes Heft.

Mit dem zwanzigsten Jahre des Bestehens der Annalen beginnen wir eine neue Reihe derselben. Prof. Kopp ist auf unseren Wunsch der Redaction derselben beigetreten. Wir werden Sorge tragen, dafs das Generalregister zu den Bänden der früheren Reihe vervollständigt werde.

Justus Liebig. Friedrich Wöhler.



ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Theorie des Leidenfrost'schen Versuchs und die Versuche von Boutigny;

von *H. Buff.*

Die merkwürdige Eigenschaft des Wassers, auf glühendes Eisen gegossen, die Tropfenform zu behaupten und auf der heifsen Fläche herumrollend, auffallend langsam zu verdampfen, hat, seitdem diese Erscheinung vor fast 100 Jahren zuerst von Dr. Leidenfrost in Duisburg untersucht worden ist, fortwährend bis in die neueste Zeit die Aufmerksamkeit der Physiker beschäftigt. Es ist dadurch eine ziemlich reiche Literatur über diesen Gegenstand entstanden, deren thatsächlicher Inhalt sich in dem Folgenden zusammenfassen läfst.

Die Erscheinung zeigt sich nicht blofs auf Eisen, sondern kann auch auf Platten von Silber, Kupfer, Platin und andern Metallen, ja selbst in Porcellan- und Glasschaalen und wahrscheinlich auf Oberflächen aller Art, insofern sie nur heifs genug sind, erhalten werden. Doch sind die guten Leiter, insbesondere bei glatter, glänzender Oberfläche, am brauchbarsten dazu. Eine matte und rauhe Oberfläche ist zwar kein Hindernifs zum Gelingen des Versuchs; indessen erfordert sie eine stärkere Erhitzung.

Obschon der Leidenfrost'sche Versuch in glühenden Gefäfsen am leichtesten gelingt, so läfst er sich doch auf guten Leitern der Wärme mit glatter Oberfläche auch bei bedeutend niedrigerer Temperatur hervorbringen. So kann das Wasser auf schmelzendem Blei und auf erhitztem Quecksilber und eben so leicht in Silber- und Platingefäfsen, die man im Oelbade erhitzt hat, die Tropfenform annehmen.

Aufser dem Wasser eignen sich die verschiedenartigsten anderen Flüssigkeiten, chemisch reine und gemischte, farblose und gefärbte, ja selbst ganz undurchsichtige oder mit unlöslichen Theilen gemengte, zu dem Versuche. Nur darin müssen alle übereinstimmen, dafs sie verdampfbar sind, wie Alkohol, Aether, flüchtige Oele, flüssige Säuren, alkalische und Salzlösungen, Brom, Jod, Quecksilber u. s. w. Mit fetten Oelen gelingt die Erscheinung nicht.

Kleine Mengen der einen oder andern dieser Flüssigkeiten in eine genügend heifse Schaale gebracht, sammeln sich zu mehr oder weniger abgeplatteten Kugeln, die selten dauernd dieselbe Stelle behaupten, gewöhnlicher hin und her gerissen werden und dabei, zwar fortwährend, aber sehr langsam verdampfen.

Wird der Versuch mit einer gröfseren Menge Flüssigkeit angestellt, so nimmt die ganze tropfenförmige Masse eine wallende Bewegung an, die jedoch mit der Erscheinung des Siedens gar nicht verwechselt werden kann. Denn wenn auch zuweilen Dampfblasen aufsteigen, so zeigt doch eine fortdauernd heftige Bewegung am Rande der Flüssigkeit, dafs die an ihrer unteren Fläche erzeugten Dämpfe vorzugsweise ringsum zwischen der glühenden festen und der flüssigen Fläche hervortreten.

Die Temperatur des Leidenfrost'schen Tropfens, wie grofs auch sein Umfang und wie stark die Glühehitze seiner Unterlage seyn mag, übersteigt niemals die Siedetemperatur der betreffenden Flüssigkeit und schwankt in der Regel einige Grade

unter derselben. Bei kleineren Wassertropfen will man sogar ein Herabgehen der Temperatur bis zu 70° und darunter bemerkt haben. Je niedriger der Siedepunct einer Flüssigkeit liegt, einer um so geringeren Erhitznng der Platte bedarf es zum Gelingen des Versuchs.

Die Beharrlichkeit, womit Flüssigkeiten in Tropfenform mitten in einer glühenden Metallschaale, eine ihren Siedepunct nicht übersteigende Temperatur (auch wenn diese unter dem Gefrierpuncte des Wassers liegt) beibehalten, hat besonders wieder in der neuesten Zeit die allgemeine Aufmerksamkeit auf das Leidenfrost'sche Phänomen gelenkt; nachdem es Boutigny gelungen war, in einer glühenden Schaale Eis zu bilden und nachdem Faraday in einem weifsglühenden Platintiegel Quecksilber zum Gefrieren gebracht hatte.

So häufig die Erscheinung der Tropfenbildung auf glühenden Platten untersucht worden ist und so viele Physiker sich mit der Theorie derselben beschäftigt haben, so fehlt es doch noch immer an einer befriedigenden Erklärung dieses Verhaltens.

Eine solche Erklärung wird hauptsächlich über zwei Puncte Rechenschaft zu geben haben. Einmal nämlich soll sie darthun: warum die bis zu einer gewissen Temperaturhöhe erhitzte Platte nicht mehr benetzt wird? dann, warum der nicht mehr zerfliefsende Tropfen von der heifsen Platte in auffallendem Grade weniger Wärme aufnimmt.

Um das Aufhören der Benetzung zu erklären, hat man drei sehr wesentlich verschiedene Ansichten zur Geltung zu bringen gesucht:

1) der Tropfen werde durch die elastische Kraft der Dämpfe von der erhitzten Platte losgerissen und darüber schwebend erhalten;

2) die flüssigen Theile werden von der glühenden Gefäfswand geradezu abgestofsen und in einem gewissen Abstande gehalten;

3) das relative Verhältnifs der Anziehungen der Gefäfswand zu den flüssigen Theilen und dieser untereinander verändere sich bei erhöhter Temperatur.

Die beiden ersten Vorstellungen haben das gemein, dafs sie eine Isolirung der Flüssigkeit von der Platte annehmen. Diese Trennung auf mefsbaren Abstand wollen nun einige Physiker wirklich beobachtet haben *), während dieselbe von andern nicht bemerkt werden konnte **). Perkins, ein Vertheidiger der Abstofsungstheorie, folgerte aus indirekten Erfahrungen die Nothwendigkeit eines Abstandes und gab den Betrag desselben in einem Falle sogar zu wenigstens $\frac{1}{18}$ Zoll an, indem er behauptete, dafs die Wirkung der Repulsion des glühenden Eisens gegen Wasser sich soweit erstrecke ***). Seine Angaben, soweit sie die abstofsende Kraft des glühenden Metalls betreffen, sind jedoch durch direkte Versuche widerlegt worden †).

Eine, wie es scheint, wichtigere Stütze für das Getrenntseyn des Leidenfrost'schen Tropfens von der heifsen Platte ist die von Poggendorff gemachte Beobachtung: dafs ein glühender Platinstreif, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, unfähig ist, eine electrische Kette zu schliefsen ††). Er hatte die verdünnte Säure in einer Porcellanschaale zum Kochen gebracht, in dieselbe eine amalgamirte Zinkplatte gestellt, die mit dem einen Ende des Galvanometerdrahts verbunden war und nun rasch eine glühende Platinplatte, die mit dem andern Ende des Drahts zusammenhing, in dieselbe Flüssigkeit eingetaucht. So

*) Döbereiner in Gilb. Ann. Bd. LXXII, S. 211; Bd. LXXXVII, S. 447. Person in Compt. rend. XV, 492. Auch in Pogg. Ann. Bd. LVII, S. 292. Boutigny in Ann. ch. phys. [3] IX, 367.

**) Munke in Pogg. Ann. XIII, 246.

***) Ann. ch. phys. XXXVI, 435. Pogg. Ann. XII, 316.

†) Diese Annalen Bd. II, S. 220. Pogg. Ann. XXV, 591.

††) Pogg. Ann. LII, S. 539.

lange die Platte glühend blieb, fand keine hör- noch sichtbare Einwirkung auf die Flüssigkeit Statt. Auch zeigte die Galvanometernadel nicht die leiseste Schwankung. Eben so wenig konnte der Strom einer electromagnetischen Maschine durch die glühende Platte in die Flüssigkeit eindringen, oder umgekehrt aus letzterer zu der ersteren übergehen.

Ich habe diese Versuche wiederholt und bestätigt gefunden. Doch blieb es mir bei dem gewählten Versuchsverfahren zweifelhaft, ob der bei einem gewissen Grade der Abkühlung endlich wahrnehmbar gewordene Strom nicht schon vor der Wiederkehr der Benetzung, also während die Bedingungen des Leidenfrost'schen Phänomens noch vorhanden waren, eingetreten war. Denn ich betrachtete es als wahrscheinlich, dafs der Tropfen, von dem Grade der Isolirung, wobei sich kein Uebergang des Stromes wahrnehmen liefs, bei abnehmender Temperatur der Platte nicht plötzlich, sondern durch allmählige Abstufungen zu derjenigen innigen Berührung übergeht, welche man Benetzung nennt. Diefs als richtig vorausgesetzt, war aber zu erwarten, dafs die beobachtete Unterbrechung des Stroms nicht auf einer absoluten Abtrennung der Flüssigkeit von der Platte beruhte, sondern dafs nur seine Stärke in Folge der zwar noch vorhandenen, aber sehr unvollkommenen Berührung, nicht mehr hinlänglich geblieben war, um auf die Nadel des Multiplicators einwirken zu können.

Eine Abänderung des Versuchs, geeignet, diese Zweifel zu zerstreuen, schien mir daher nicht ohne Interesse zu seyn. Eine Silberschaale, geräumig genug, um 400 Gramme Wasser aufnehmen zu können, wurde über einer grofsen Spiritusflamme zum Glühen erhitzt. In der Mitte derselben, jedoch ohne ihren Boden zu berühren, hing ein Kupferstreifen herab, der mit dem einen Drahtende eines empfindlichen Multiplicators zusammenhing. Als man heifses destillirtes Wasser in die Schaale gofs, behielt es die Tropfenform bei, und als man das andere Ende

des Multiplicatordrahts mit einer gereinigten Stelle der Aufsenseite der Schaale in Berührung brachte, wurde keine Einwirkung auf die Nadel *) bemerklich.

Bei ungeänderter Flamme und fortgesetztem Zusatze von heifsem Wasser in die Schaale mufste sich die letztere mehr und mehr abkühlen und es trat endlich ein Temperaturpunct ein, wobei, ohne dafs die Tropfenform der Flüssigkeit aufgehört hatte, ein verstärktes Geräusch der zwischen Metallwand und Wasser ringsum auftretenden Dämpfe gleichwohl deutlich erkennen liefs, dafs der Augenblick des Uebergangs in den Zustand der Benetzung sehr nahe war. Zugleich bemerkte man jetzt eine Ablenkung der Nadel, die sich jedoch wieder verlor, als durch Verstärkung der Flamme eine gröfsere Menge Wärme in die Silbermasse eindringen konnte. Die Wassermenge in der Schaale betrug fast 300 Gramm und ihre Temperatur schwankte zwischen 95 und 100°.

Als endlich durch Verminderung der Flamme der Benetzungszustand absichtlich herbeigeführt wurde, entstand ein so starker electrischer Strom, dafs die Multiplicatornadel gewaltsam herumgeschleudert wurde.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches befanden sich in der Schaale ungefähr 150 Gramm Wasser in Tropfenform, ohne dafs ein merklicher electrischer Strom in Bewegung gesetzt werden konnte. Es wurde nun so viel concentrirte Schwefelsäure dem Wasser beigemengt, als an einem Glasstäbchen beim Eintauchen hängen blieb. Alsbald zeigte sich eine ziemlich starke Ablenkung der Nadel, ungeachtet in dem sonstigen Verhalten des Tropfens nicht die geringste Veränderung bemerklich geworden war. Der Ausschlag wurde kleiner, nachdem ein

*) Diese Nadel ist astatisch und hat eine äufserst geringe Richtkraft. Sie ist von 3000 Windungen eines sehr dünnen Kupferdrahts umgeben.

Theil der Flüssigkeit abgedunstet war und verlor sich endlich ganz, als der Durchmesser des Tropfens nur noch 8—10 Linien betrug.

Es ist einleuchtend, dafs während der Umfangsverminderung des Tropfens die Temperatur der Schaale allmählig zunehmen mufste. In der That begann die Nadel wieder auszuweichen, nachdem durch Verkleinerung der Flamme oder auch durch Zusatz von Wasser eine merkliche, jedoch nicht so starke Temperaturerniedrigung des Silbers Statt gefunden hatte, dafs Benetzung hätte eintreten können.

Bei einem folgenden Versuche wurde der in der Silberschaale herabhängende Kupferstreifen mit einem Platinstreifen vertauscht. Zugleich wurden vier Kohlen-Zinkpaare in die zum Multiplicator führende Kette eingeschlossen. Ein kleiner Tropfen destillirtes Wasser zwischen dem Platinstreifen und dem glühenden Silber beförderte den Uebergang der Electricität nicht merklich. Als aber der Tropfen die Gröfse von 6 bis 8 Linien erreichte, begann die Nadel sich zu bewegen, stärker und stärker bei zunehmendem Umfange des Tropfens. Derselbe Tropfen, der vorher die electrische Erregung des Silbers zu Kupfer nicht fortzupflanzen vermochte, gestattete jetzt einem durch gröfsere Triebkraft bewegten Strome den Durchgang.

Verdünnte Schwefelsäure verhielt sich ganz ähnlich; nur nahm die Stärke des Ausschlags schneller zu. Spuren von Wasserzersetzung konnten gleichwohl erst dann erhalten werden, nachdem die Menge Flüssigkeit in der Schaale bis zu 300 Grammen vermehrt und dadurch die Temperatur der Schaale sehr herabgedrückt worden war.

Diese Versuche lehren, *dafs flüssige Leiter, wenn sie auf glühenden Platten die Tropfenform angenommen haben, den Uebergang der Electricität zu der Platte zwar sehr bedeutend aufhalten, jedoch nicht ganz und gar unterbrechen. Der Uebergang erscheint um so mehr erschwert, also die Zahl noch vor-*

handener Berührungspuncte um so bedeutender verringert, je kleiner der Tropfen und je höher die Temperatur der Platte.

Ein eben so entscheidender Beweis für die zwischen dem Leidenfrost'schen Tropfen und seiner Unterlage stattfindende Berührung dürfte aus dem folgenden Versuche hervorgehen.

Die geringe Temperaturhöhe, bei welcher erfahrungsmäfsig der Aether auf Metallplatten die Tropfenform beibehält, liefs vermuthen, dafs sich derselbe auf der heifsen Oberfläche solcher schwererer Flüssigkeiten, zu welchen er nur geringe Verwandtschaft besitzt, in ähnlicher Weise verhalten dürfte. Diese Vermuthung bestätigte sich für Wasser und Oel, wenn ersteres über 50° und letzteres wenigstens bis zu 66° erwärmt wurde. Eine kleine Menge mittelst der Pipette vorsichtig zugesetzter Aether bildete eine glatte, vollkommen durchsichtige Kugel, die nur an wenigen Puncten die Wasser- oder Oelfläche berührte, überall von den Gefäfswänden mit Heftigkeit abgestofsen, sich rasch hin und her bewegte, dabei sehr langsam an Umfang abnahm und endlich verschwand. Die erwähnte, auf dem Gesetze der Capillarität beruhende Abstofsung vom Rande, so wie die rings um den Tropfen bemerkliche Einbiegung der flüssigen Unterlage liefs keinen Zweifel übrig, dafs beide, wenn auch nur an wenigen Puncten, doch stets in Berührung blieben.

Wenn nun dessen ungeachtet mehrere Beobachter einen Abstand zwischen der glühenden Platte und der Flüssigkeit in Tropfenform wirklich beobachtet haben, so mag diefs wohl nur daher kommen, weil kleine Tropfen durch die an allen Puncten ihrer Oberfläche entwickelten Dämpfe abwechselnd in die Höhe gerissen werden und wieder niederfallen. Auf diese Erklärung zielt auch die eigenthümliche tanzende Bewegung kleiner Tropfen. Es ist kaum denkbar, dafs diejenigen Physiker, welche zu der Vorstellung hinneigen: das Leidenfrost'sche Phänomen beruhe wesentlich darauf, dafs die Flüssigkeit durch die gebildeten Dämpfe über der glühenden Platte gleichsam schwebend erhalten

werde, sich von dem Verhalten einer gröfseren flüssigen Masse in der glühenden Schaale Rechenschaft gegeben haben.

Die sehr charakteristische sternförmige und zwar immer durch eine gerade Anzahl abgerundeter Zacken bezeichnete Gestalt, welche Tropfen von mäfsiger Ausdehnung in einer geräumigen Metallschaale gewöhnlich annehmen und welche zuerst von Böttger*), aber genauer von Schnaufs **) beschrieben worden sind, beruhen auf einer Bildung von stehenden Wellen oder Schwingungen des Wassers, deren Entstehung nur dann leicht zu erklären ist, wenn man voraussetzen darf, dafs der Tropfen auf dem Boden der Schaale ruht, so dafs die an seiner unteren Fläche erzeugten Dämpfe nicht ganz frei hervortreten können, sondern sich gleichsam Auswege bahnen und daher die Flüssigkeit in diesen Richtungen vor sich herdrängen müssen, wodurch dann der Tropfen in nothwendiger Folge an anderen Stellen sich einbiegen mufs.

Neuerdings ist die Perkins'sche Repulsionstheorie wieder von Boutigny ***) aufgenommen worden, ungeachtet dieser Physiker selbst beobachtet hatte, dafs die vom Wasser in Tropfenform aufsteigenden Dämpfe, die doch ihrer inneren Beschaffenheit nach sich von der Materie des Tropfens nicht unterscheiden, gleichwohl von weifsglühendem Eisen nicht nur nicht abgestofsen wurden, sondern dasselbe unter Wasserstoffentwicklung oxydirten †), und ungeachtet ihm nicht entgangen seyn konnte, dafs durch kleine Metallstücke, welche er in den Tropfen warf und die von der Flüssigkeit benetzt wurden, die Berührung mit der glühenden Platte wenigstens stellenweise ganz augenscheinlich vermittelt werden

*) Erdmann's Journ. X, 108.

**) Pogg. Ann. LXXIX, 432.

***) Compt. rend. XXXI, 279.

†) Ann. ch. phys. [3] IX, 362.

konnte, ohne dafs darum das Leidenfrost'sche Phänomen aufhörte.

Als den kräftigsten Beweis für das Stattfinden einer Abstofsung führt Boutigny an, dafs sich der Leidenfrost'sche Versuch auf einem Metallgitter anstellen lasse, ohne dafs die Flüssigkeit durchfalle. Dieser allerdings recht interessante, wenn auch dem Wesen nach schon früher bekannte *) Versuch beweist indessen nur, dafs der Leidenfrost'sche, wie jeder andere Tropfen, die von den bekannten Gesetzen der Capillarität abhängigen Eigenschaften der Tropfenform besitzt. Man könnte mit gleichem Rechte behaupten, dafs das Quecksilber von der Seide abgestofsen werde, weil es durch die Maschen des Flors nicht durchfällt.

Alles zusammengefafst, halte ich für unzweifelhaft, dafs das Bestehen des Leidenfrost'schen Tropfens, eine Trennung desselben von der heifsen Fläche, worauf er sich bildet, d. h. eine vollständige Unterbrechung ihrer wechselseitigen Berührung nicht erfordert. Sein Auftreten kann demnach nur die Folge eines Wechsels der Adhäsionsverhältnisse seyn.

Die Adhäsion einer Gefäfswand zu der sie berührenden Flüssigkeit vermindert sich bei steigender Temperatur, gleich wie die Anziehung flüssiger Theile untereinander. Diefs lehrt schon der bekannte Versuch, dafs, wenn ein benetzter Platinstreif an dem einen Ende erhitzt wird, die Flüssigkeit sich gegen das andere Ende, selbst aufwärts bewegt. Dafs das Wasser eine Gefäfswand benetzt, rührt bekanntlich daher, weil ihre wechselseitige Anziehung gröfser ist, als die der flüssigen Theile zu einander. Dieses Uebergewicht findet gewöhnlich auch dann noch Statt, wenn Flüssigkeit und Gefäfswand gleichmäfsig erwärmt werden. Die Innenfläche einer Abdampfschaale besitzt

*) Munke in Pogg. Ann. XIII, 248.

eine nur wenig höhere Temperatur, als die sie benetzende siedende Flüssigkeit.

Kann aber diese Innenfläche bedeutend stärker erhitzt werden, als die Flüssigkeit, so mufs auch ihre Adhäsionskraft stärker abnehmen als die Cohäsionskraft der flüssigen Theile. Es wird also früher oder später ein Temperaturpunct eintreten, bei welchem die Cohäsion die Adhäsion überwiegt, mithin nach bekannten Capillargesetzen der Tropfen entstehen und die Benetzung aufhören mufs.

Ein sehr charakteristisches Verhalten in dieser Beziehung zeigt das Quecksilber gegenüber dem Platin. Letzteres wird von dem ersteren bei gewöhnlicher Temperatur bekanntlich nicht benetzt. Erhitzt man einen Quecksilbertropfen auf einer Platinplatte, so zerfliefst er darauf bei einer gewissen Temperatur und bildet ein Amalgam. Die wechselseitige Anziehung beider Körper vermindert sich aber wieder bei noch höherer Temperatur, denn ihre Verbindung wird in der Glühehitze zerstört. Bringt man nun siedendheifses Quecksilber in eine, wenn auch nur mattglühende Platinschaale, so behauptet es die Tropfenform, bis der letzte Rest verdampft ist.

Zur Stütze der gegebenen Erklärung habe ich die Temperatur untersucht, welche die Wand einer Schaale wenigstens annehmen und beibehalten mufs, um von einer *heifs* eingegossenen Flüssigkeit nicht mehr benetzt zu werden, und habe stets gefunden, dafs diese *Temperatur höher seyn mufs, als der Siedepunct der Flüssigkeit.*

Eine ziemlich dicke Silberschaale wurde zuerst in einem Wasserbade erwärmt. Als dieses Bad die Temperatur von 75° erreicht hatte, erhielt eine kleine Menge in die Schaale gegossener Aether die Tropfenform. Alkohol (von 86° Tralles) benetzte das Silber noch bei 100°. Die Silberschaale wurde hierauf in einem Oelbade stärker erwärmt. Bei 137° bildete Alkohol

und erst bei 144° Wasser den Leidenfrost'schen Tropfen *). In einer Platinschaale gelang der Versuch mit Wasser erst, als das Bad die Temperatur von 210° erreicht hatte. Diese Zahl ist jedoch nur als Näherungswerth zu nehmen, weil die Dicke der Platinplatte einen merklichen Einflufs darauf hat. In einer Porcellanschaale behauptete Aether erst bei 190° Temperatur des Bades die Tropfenform. Wasser und Alkohol noch nicht bei 300°. Der Versuch gelang aber auch mit den beiden letzteren Flüssigkeiten leicht, wenn die Porcellanschaale bis zum Glühen erhitzt und die Flüssigkeit siedendheifs eingebracht wurde.

Mit fettem Oele für sich ist mir der Leidenfrost'sche Versuch nie gelungen; offenbar weil es keine von der der Platte verschiedenen Temperatur behaupten konnte und bei sehr hoher Temperatur der Platte rasch verkohlte. Mengte man aber das Oel mit Wasser oder Weingeist, so zeigte sich alsbald das Leidenfrost'sche Phänomen und hielt so lange an, als von der verdampfbaren Flüssigkeit hinreichend vorhanden war, um die Temperatur des Tropfens niedrig zu erhalten.

Boutigny betrachtet die Tropfenform, welche verdampfbare Flüssigkeiten auf heifsen Flächen annehmen können, als einen eigenthümlichen, gewissermafsen als einen vierten Aggregatzustand (état sphéroïdal), der zwischen dem festen und flüssigen liegt. Zu den Eigenschaften dieses Zustandes gehört neben einer sehr kräftigen, auf die Entfernung wirksamen Abstofsungskraft gegen heifse Flächen, das Vermögen, die Wärmestrahlen vollständig zu reflectiren.

In dem Vorhergehenden ist gezeigt worden, dafs das Vorhandenseyn der ersteren dieser hypothetischen Eigenschaften weder durch die Thatsachen begründet, noch zur Erklärung der Tropfenbildung nothwendig ist. Zur Stütze für die zweite führt

*) Aehnliche Resultate hatte schon früher Boutigny erhalten. Ann. ch. phys. [3] IX, 356.

Boutigny eine Reihe von Erscheinungen an *), die sich viel leichter ohne Beihülfe hypothetischer Voraussetzungen erklären lassen.

Es ist wohl einleuchtend, dafs in Folge der, wenn auch nicht ganz und gar unterbrochenen, doch sehr auffallend verminderten Innigkeit der Berührung, dafs durch dieselbe Ursache, welche den Uebergang des electrischen Stroms von der heifsen Unterlage zu dem Tropfen aufhält, auch der Uebergang des Wärmestroms erschwert werden mufs. So kommt es, dafs die Behältermasse, trotz der Nähe der Flüssigkeit, eine höhere Temperatur als diese und selbst die Glühhitze behaupten kann, so lange die Wärmemenge, welche sie in jedem Augenblicke aus der Wärmequelle empfängt, nicht weniger beträgt, als diejenige, welche sie theils an die Flüssigkeit abgiebt, theils an die entfernteren Umgebungen verliert.

Obschon die Schnelligkeit der Verdunstung des Leidenfrost'schen Tropfens hinter der unter gewöhnlichen Umständen vor sich gehenden Dampfbildung allerdings sehr auffallend zurückbleibt; so ist doch die dem Tropfen, theils durch Leitung, theils durch Strahlung zugeführte Wärme keineswegs unbedeutend; denn wenn der Versuch im Dunkeln angestellt wird, so bemerkt man, dafs sich die Gefäfswand im Augenblicke des Zubringens der Flüssigkeit sehr stark abkühlt. Gehört die Masse des Behälters zu den guten Leitern, so wird die derselben an der Berührungsstelle der Flüssigkeit entzogene Wärme von allen Seiten rasch wieder zugeführt. Bei schlechterer Leitfähigkeit, z. B. in Porcellanschaalen, geht diese Zufuhr weit langsamer vor sich; die glühende Fläche kann daher leichter unter diejenige Temperatur abgekühlt werden, bei welcher die Tropfenform sich noch behauptet. Hieraus erklärt es sich, warum der Leiden-

*) Ann. ch. phys. [3] IX, 363.

frost'sche Versuch auf Platten, welche die besten Wärmeleiter sind (in Silberschaalen), auch am besten gelingt.

Was die Temperaturhöhe betrifft, welche eine Flüssigkeit in offenen, glühenden Gefäfsen annehmen kann, so versteht es sich eigentlich von selbst, dafs dieselbe niemals ihren Siedepunct übersteigen kann; denn diese Temperaturgränze ist nicht von der Gröfse des Wärmezutritts, sondern von dem äufseren Drucke abhängig. Flüssige schweflige Säure in der offenen Schaale kann also keine Temperatur über — 10° behaupten, aus eben dem Grunde, warum Wasser in derselben Schaale nicht über 100° und concentrirte Schwefelsäure nicht über 325° erwärmt werden kann.

Da der Leidenfrost'sche Tropfen seine Unterlage nur an wenigen Puncten berührt, so ist in der Regel kein Grund vorhanden, warum die an beliebigen Puncten seiner unteren Fläche, nämlich gerade da, wo die Wärme eindringt, gebildeten Dämpfe, anstatt frei in den Luftraum zu treten, ihren Weg lieber durch die flüssige Masse nehmen und so das bei siedenden Flüssigkeiten charakteristische Aufwallen bewirken sollten. Der Tropfen wird daher gewöhnlich, selbst bei genügender Temperaturhöhe, die Erscheinung des Siedens nicht zeigen; obschon die gleiche Flüssigkeit in einem kleinen Gefäfs mit enger Ausmündung, unmittelbar neben den Tropfen gestellt, zum Sieden gelangen kann. Gewöhnlich bleibt die Temperatur des Leidenfrost'schen Tropfens ein Paar Grade unter dem Siedepuncte der Flüssigkeit, weil in Folge der an allen Puncten seiner Umfangsfläche eintretenden Verdunstung, die zugeführte Wärme auch bei der niedrigeren Temperatur schon vollständig wieder entfernt wird.

Als ein dicker Kupferdraht mitten in die Flüssigkeit getaucht und bis auf den Boden herabgesenkt wurde; so zeigte sich an demselben sehr bald eine Entwicklung von Dampfblasen, die anfangs zwar beim Aufsteigen sich wieder verdichteten, aber bei verstärkter Einwirkung der Hitze allmählig bis zur Ober-

fläche des Tropfens hervortraten. Während also die Flüssigkeit da, wo sie das Kupfer benetzte, die Erscheinung des Siedens zeigte, behielt sie am Rande die Tropfenform.

Aus der Eigenschaft des Wassers, sich an glühenden Metallen nicht anzuhängen und dadurch den Uebergang der Wärme bedeutend zu verlangsamen, erklärt bekanntlich Boutigny die merkwürdige Thatsache, dafs man die befeuchtete Hand einen Augenblick mit glühendem Metalle berühren, dafs man z. B. geschmolzenes Blei darüber giefsen oder dieselbe mit mäfsiger Schnelligkeit durch den ausfliefsenden Strahl von Eisengufs ziehen oder auch selbst in die glühende Metallmasse eintauchen kann, ohne sie zu verletzen, während man sich an dem blofs sehr heifsen, aber nicht glühenden Metalle unfehlbar verbrennen würde *).

„Durch Eintauchen der Hand in ein geschmolzenes Metall wird sie isolirt (nämlich durch Repulsion), die sie bedeckende Feuchtigkeit geht in den sphäroidalen Zustand über, reflectirt die strahlende Wärme und erwärmt sich nicht auf den Siedepunkt. Diefs ist Alles.“ So sagt Boutigny.

Wenn man nun auch diese Theorie nicht gelten lassen kann, so bleibt es doch ohne Zweifel richtig, dafs das Gelingen der obenerwähnten und anderer ähnlicher Beispiele der sogenannten Feuerprobe, von der *Feuchtigkeit* der Haut und deren Eigenschaft bei der Berührung mit glühenden Massen die Tropfenform anzunehmen wesentlich abhängig ist.

Es dürfte übrigens nicht ohne Interesse seyn hier hervorzuheben, dafs Boutigny keineswegs der erste war, welcher die Feuerprobe vom Standpuncte des Physikers beobachtet und angestellt hat.

Man findet hierüber ausführliche Mittheilungen in Gehler's physikalischem Wörterbuche, neue Bearbeitung X, 498 **).

*) Diese Annal. LXXI, 295.

**) Erschienen im Jahre 1841.

Unter anderen sind dort mehrere von Sementini *), von Gehlen **) und von Munke genau beobachtete Fälle beschrieben, und die drei genannten Physiker stimmen darin überein, dafs die Feuchtigkeit der Haut und ein dem Versuche vorausgehendes Waschen die Schutzmittel gegen die Verbrennung seyen. Sementini versichert, durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Schwefelsäure seine Haut so unempfindlich gemacht zu haben, dafs sie die Hitze eines rothglühenden Eisens ertragen konnte. Als ein noch wirksameres Schutzmittel empfiehlt er dann wiederholtes Waschen mit Seife der vorher mittelst verdünnter Schwefelsäure gereinigten Stellen ***).

Wollaston †) bemerkt, dafs einer seiner Freunde oft über seine Zunge ein glühendes Eisen weggeführt und dafs er selbst ohne Unbequemlichkeit dieses nachgemacht habe. Man müsse zu dem Ende nur Sorge tragen, dafs die Zunge hinlänglich benetzt sey.

Endlich verdient noch angeführt zu werden, dafs schon Lichtenberg in seinen Vorlesungen, bei der Wärmelehre erzählte: er habe einen Arbeiter in einer Kupferschmelzhütte gesehen, welcher von dem geschmolzenen Metalle mit der Hand ausschöpfte, für welches Kunststück er sich blofs dadurch vorbereitete, dafs er die Hand einige Augenblicke in die Achselhöhle hielt, um sie daselbst zu befeuchten.

Hierher gehört folgendes seltsame Verfahren, welches nach einer Mittheilung des Herrn Dr. Bensch vor längerer Zeit ein Arbeiter in einer Glashütte anwendete, um sich einen Glassplitter aus dem Fufse zu ziehen. Er nahm weiches weifs-

*) Aus Tilloch's Phil. Magaz. N. 125.

**) Schweigger's Journ. III, 404.

***) Zu vergl. Boutigny in diesen Annal. LXXI, 301.

†) Tilloch's Phil. Magaz. N. 125.

glühendes Glas mit der Pfeife aus dem Ofen und drückte es mit Gewalt und rasch gegen den verletzten Theil des Fufses. Beim Zurückziehen blieb der Splitter an der weichen Glasmasse hängen, ohne dafs der Fufs durch die Hitze im Mindesten gelitten hatte.

Ueber die flüchtigen Säuren des Harns;

von *G. Städeler*.

Wie es öfters gelingt aus den Zersetzungsproducten, die man künstlich aus einem organischen Körper hervorbringt, eine wahrscheinliche Vorstellung von seiner eigentlichen Zusammensetzungsweise zu bekommen, so sucht man auch aus den Bestandtheilen der Excrete des lebenden Organismus, die als Endproducte der, das Blut und die Organe constituirenden Materien betrachtet werden müssen, eine Kenntnifs von der Constitution dieser Blutbilder und der chemischen Processe, die mit den Erscheinungen des Lebens in nothwendigem Zusammenhange stehen, zu erlangen. Vielfach sind defshalb die Absonderungsstoffe der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, doch sind die flüchtigen Bestandtheile derselben bis jetzt fast ganz unberücksichtigt geblieben, obwohl ihre Kenntnifs von nicht geringerer Bedeutung für die Beantwortung jener wichtigen Fragen ist, wie die Kenntnifs der nicht flüchtigen Bestandtheile. Aus diesem physiologischen Gesichtspunkte habe ich eine nähere Untersuchung der bis jetzt noch fast ganz unbekannten flüchtigen Bestandtheile des Harns unternommen.

Nach einer Angabe von Berzelius soll Buttersäure im Harn vorkommen, die auch von Lehmann, jedoch als seltener Bestandtheil desselben, angenommen wird. Ich habe diese

Säure nicht mit einiger Sicherheit nachweisen können, und im Kuhharn, den ich hauptsächlich zu meinen Versuchen anwandte, findet sich unter den Körpern, die unzweideutig den Character von Säuren besitzen, als Hauptbestandtheil eine flüchtige ölförmige Säure, die sich zunächst der Oenanthsäure anschliefst, indem sie zu dieser in demselben Verhältnifs steht wie die Angelikasäure zur Valeriansäure und die Akrylsäure zur Propionsäure.

Ganz besonders überraschend war aber das Auftreten der Phenylsäure (Carbolsäure), die ich nicht allein im Harn der Herbivoren, sondern auch im Menschenharn aufgefunden habe. Sie kommt zugleich mit einem anderen Körper vor, dessen Eigenschaften nur wenig von denen der letzteren abweichen, sich aber durch einen gröfseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt davon unterscheidet.

Da diese flüchtigen Körper einen sehr kleinen Theil des Harns ausmachen, so wurde dadurch auch die Untersuchung sehr erschwert. Die vorliegende Arbeit erstreckt sich aus diesem Grunde hauptsächlich nur auf den Harn von Kühen, da mir dieser am leichtesten zugängig war, und ich aufserdem für eine andere Arbeit gleichzeitig gröfsere Mengen von Hippursäure bereiten konnte. Einige Versuche, die ich mit dem Harn von Pferden und Menschen angestellt habe, kann ich jetzt nur anhangsweise mittheilen, werde dieselben aber, sobald es meine Zeit erlaubt, weiter ausdehnen und dabei ganz besonders auf den Harn im gesunden und krankhaften Zustande Rücksicht nehmen.

1) Untersuchung des Kuhharns.

Frischer Kuhharn *) wurde mit Kalkhydrat vermischt, nach einmaligem Aufkochen vom überschüssigen Kalk abgegossen

---

*) Es wurden zu dieser Untersuchung etwa 80 Pfd. Morgenharn von Kühen angewandt, welche den Tag über auf die Weide gingen und Morgens

und bei Siedhitze auf etwa ⅛ eingedampft. Das Filtrat wurde darauf bei guter Abkühlung mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction vermischt und die ausgeschiedene Hippursäure nach etwa 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt.

Bei der Destillation derselben ging eine milchige Flüssigkeit von äufserst widrigem Geruch über, aus der sich gewöhnlich einige zähe Oeltropfen von gelber oder auch grünlicher Farbe abschieden.

Durch wiederholte Rectification gelang es die im Wasser gelösten flüchtigen Körper zu condensiren und es wurde endlich ein ölförmiges, schwach gelbliches Liquidum erhalten, welches gröfstentheils in dem mit übergegangenen Wasser niedersank.

Bei einer vorläufigen Prüfung konnte Phenylsäure sowohl durch die Reaction mit Eisenchlorid, als auch durch die blaue Farbe, welche ein mit Salzsäure benetzter Fichtenspahn damit annahm, nachgewiesen werden, doch war ein sehr widerlicher Geruch, ganz ähnlich dem des frischen Kuhharns vorherrschend, so dafs der Geruch der Phenylsäure nicht deutlich wahrgenommen werden konnte. Aufserdem ging aus der verschiedenen

---

und Abends mit Heu, Stroh und Kleie gefüttert wurden. Nie habe ich daraus Benzoësäure, sondern immer Hippursäure erhalten, auch dann, wenn der Harn ohne Zusatz von Kalk bei Siedhitze abgedampft wurde. Nach zwei quantitativen Versuchen beträgt der Gehalt an Hippursäure nahe 1,5 pC. Ein Uebergang der Hippursäure in Benzoësäure während des Abdampfens scheint mir, früheren Angaben entgegen, niemals stattzufinden. Reine Hippursäure kann z. B. Tage lang mit Wasser gekocht werden, ohne dafs die geringste Zersetzung eintritt. Nur verdünntere Säuren und Alkalien veranlassen bei Siedhitze rasch die Zersetzung der Hippursäure in Benzoësäure und Glycin, und da beim Kochen des Harns mit Kalkmilch die Bildung brauner harzähnlicher Körper veranlafst wird, die der Hippursäure hartnäckig anhängen und ihre Reinigung erschweren, so bietet Gregory's Darstellungsweise dieser Säure durchaus keinen Vortheil dar.

Schwere des Destillats und aus dem Verhalten gegen Kalilauge, welche einen Theil des Oels ungelöst liefs, hervor, dafs es ein Gemenge von verschiedenen Körpern sey.

Das gewonnene Oel sammt dem wässerigen Destillat wurde defshalb mit einer gewogenen Menge Kalihydrat bis zur stark alkalischen Reaction vermischt und der Destillation unterworfen, wodurch ein schwach gelbgefärbtes leichtes Oel von durchdringendem Geruch erhalten wurde.

Dieses Oel, dessen Geruch am besten mit dem eines Gemenges von Rosmarin- und Origanumöl verglichen werden kann, ist nicht ursprünglich im Harn vorhanden, sondern scheint sich erst durch Einwirkung von Kali aus dem unangenehm riechenden Körper zu bilden. Da die Lösung nach einigen Tagen einen schwachen Ammoniakgeruch zeigte, so wurde sie mit etwas verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen, wobei das gebildete Ammoniaksalz zurückgehalten wurde. Das Destillat reagirte vollkommen neutral. Beim Erhitzen des Oels mit Natronkalk entwickelte sich viel Ammoniak und beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure löste es sich unter Erhitzung mit tief weinrother Farbe, wurde aber allmälig heller und auf Zusatz von Wasser farblos. Die wässerige Lösung wurde durch basisch-essigsaures Bleioxyd nicht gefällt und gab auch mit Eisenchlorid keine Färbung.

So wünschenswerth eine nähere Untersuchung dieses stickstoffhaltigen Oels seyn mufste, so war sie doch der geringen Ausbeute wegen unmöglich.

Da die Abscheidung der Hippursäure aus dem eingedampften Harn mit Salzsäure geschehen war, so mufste unter den an Kali gebundenen Säuren auch Salzsäure vorhanden seyn, und ebenfalls war Benzoësäure, gebildet durch Zersetzung von Hippursäure, zugegen. Um diese letzteren zurückzuhalten, wurde $\frac{5}{6}$ vom angewandten Kali mit Schwefelsäure gesättigt, und so

lange destillirt, bis in dem Destillat durch basisch-essigsaures Bleioxyd kein Niederschlag mehr entstand.

Die erhaltene Flüssigkeit, die jetzt ganz den Geruch der Phenylsäure hatte, wurde wiederholt mit Kochsalz neuen Destillationen unterworfen, bis der gröfste Theil der Säuren ölförmig erhalten war und nur noch eine geringe Menge einer wässerigen Lösung übrig blieb.

Da dieselbe stark sauer reagirte, so konnte die Oelschicht nicht allein aus Phenylsäure bestehen. Zur Abscheidung dieser sauer reagirenden Körper wurde defshalb das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt und 12 Stunden hindurch häufig geschüttelt. Die Oelschicht hatte sich dadurch vermindert und konnte durch Ausziehen mit Aether von den Natronsalzen getrennt werden.

a. *Untersuchung der Säuren, welche das kohlensaure Natron nicht zersetzen.* Von der ätherischen Lösung wurde der Aether bei gelinder Wärme abdestillirt und der Rückstand zur Abscheidung der letzten Spuren desselben mit concentrirter Kalilauge der Destillation unterworfen. Es wurde dabei noch etwas von dem oben erwähnten indifferenten Oel erhalten, welches nur äufserst schwierig von den sauren Körpern getrennt werden kann. Die zurückbleibende Verbindung derselben mit Kali wurde darauf mit Kalibicarbonat zersetzt und das übergehende Product, welches etwa 25 Grm. betragen mochte, mit geschmolzenem Chlorcalcium längere Zeit in Berührung gelassen und endlich über Chlorcalcium rectificirt.

Das Destillat wurde in fünf Portionen aufgefangen. Schon bei 100° zeigte sich ein Anflug im Retortenhalse und als das Thermometer auf 120° gestiegen war, entstand eine schwache Blasenbildung, wobei gleichzeitig ölige Tropfen und eine milchige Flüssigkeit übergingen. Diese erste Portion enthielt so viel Wasser, dafs sie sich bald in zwei Schichten trennte, die zweite war zwischen 170° bis 180° übergegangen, die dritte

(wobei die Kugel des Thermometers nur von heifsem Dampf umgeben war) zwischen 180° bis 195°, die vierte bei 195° und bei der fünften stieg das Thermometer auf fast 200°, wobei das Uebergehende sich etwas bräunte.

Die Hauptmenge des Destillats wurde zwischen 180° bis 195° erhalten. Die äufseren Eigenschaften waren übereinstimmend mit denen der Phenylsäure. Es war farblos, roch in hohem Grade dem Castoreum ähnlich, erzeugte nach wenigen Augenblicken einen weifsen Fleck auf der Haut, von welchem sich nach einigen Tagen die Haut abschuppte, färbte bei Gegenwart von Salzsäure Fichtenholz intensiv blau *), wurde in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt und nach einiger Zeit schied sich ein heller Niederschlag ab. Neutrales essigsaures Bleioxyd veranlafste keine Fällung, basisches Bleisalz dagegen bewirkte sogleich einen weifsen voluminösen Niederschlag. Aus der Darstellungsweise geht ferner hervor, dafs dieser Körper mit kaustischem Alkali eine Verbindung bildet, dafs er aber nicht die kohlensauren Salze zerlegen kann, vielmehr durch Kohlensäure aus seinen Verbindungen ausgetrieben wird.

Diefs Verhalten stimmt vollkommen mit dem der Phenylsäure überein, dagegen wurde der Siedepunkt für die Hauptmenge des Destillats höher gefunden **); auch ist es mir nicht

---

*) Diese Reaction kommt am schönsten zum Vorschein, wenn man einen Fichtenspahn mit einer wässerigen Lösung von Phenylsäure tränkt, ihn darauf einen Augenblick in verdünnte Salzsäure taucht und den Sonnenstrahlen aussetzt. Er wird dann in wenigen Augenblicken tief blau gefärbt und die Farbe widersteht, wie schon Runge beobachtet hat, sehr hartnäckig der Einwirkung des Chlors. Sie wird zwar heller, kommt aber sogleich wieder zum Vorschein, wenn der Spahn in verdünnte Salzsäure getaucht wird.

**) Nach Laurent siedet die Phenylsäure bei 187—188°.

gelungen, durch Abkühlung mit Eis und Kochsalz eine Krystallisation zu bewirken.

Ueber diese Abweichungen konnte die Analyse zunächst Aufschlufs gaben, sie wurde defshalb mit der zweiten, dritten und vierten Portion gemacht. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd und Sauerstoff.

II. 0,3545 Grm. gaben 0,9735 Grm. Kohlensäure und 0,2395 Grm. Wasser.

III. 0,403 Grm. gaben 1,1393 Grm. Kohlensäure und 0,2685 Grm. Wasser.

IV. 0,297 Grm. gaben 0,840 Grm. Kohlensäure und 0,202 Grm. Wasser.

0,270 Grm. gaben, mit Natronkalk geglüht, 0,012 Platin.

Der Stickstoffgehalt mufste bei der letzten Analyse aus dem Platin bestimmt werden, weil dem Chlorplatinammonium nach dem Waschen mit Alkohol und Aether feine, Linien lange weifse Prismen beigemengt waren.

Aus diesen Analysen ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung :

	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	74,90	77,10	77,14
Wasserstoff	7,51	7,40	7,56
Sauerstoff }	17,59	15,50	14,67
Stickstoff }			0,63
	100,00	100,00	100,00.

Der Stickstoffgehalt rührt offenbar von einem geringen Rückhalt an indifferentem Oel her, welches, wie schon bemerkt, sich nur schwierig vollkommen abscheiden läfst. Die Gegenwart desselben wird auch noch dadurch bewiesen, dafs beim Vermischen der obigen Destillate mit concentrirter Schwefelsäure eine hellweinrothe Färbung eintritt, die nach einiger Zeit ganz verschwindet.

Wollte man diesem stickstoffhaltigen Körper auch einen nicht ganz unbedeutenden Einflufs auf das Resultat der Analysen zugestehen, so würde dasselbe doch noch immer wenig Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung der Phenylsäure zeigen. Diese besteht nämlich in 100 Theilen aus :

12 Aeq.	Kohlenstoff	900	76,60
6 „	Wasserstoff	75	6,38
2 „	Sauerstoff	200	17,02
		1175	100,00.

Die obigen Analysen zeigen im Wasserstoffgehalt eine Abweichung von mehr als 1 pC., die bei der zweiten Portion des Destillats theilweise von hygroscopischem Wasser herrührt, wodurch auch der Kohlenstoff um einige Procente niedriger ausfällt. Diese Erklärung kann aber nicht bei den anderen Analysen Anwendung finden; es mufs daher der Phenylsäure ein Körper beigemengt seyn, der reicher sowohl an Kohlenstoff als auch an Wasserstoff ist.

Es ist mir in der That geglückt einige wesentliche Unterschiede zwischen beiden Körpern aufzufinden, doch sind meine Bemühungen, sie zu trennen, bis jetzt gänzlich fruchtlos geblieben. Der kohlenstoffreichere Körper, den ich *Taurylsäure* nennen werde, unterscheidet sich von der Phenylsäure nicht nur durch einen höheren Siedepunkt, sondern auch durch sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Während die Phenylsäure eine Verbindung damit eingeht, die selbst nach Monaten noch flüssig bleibt, bildet die, mit einem gleichen Volum Schwefelsäure vermischte Taurylsäure eine Verbindung, die nach kurzer Zeit anfängt sich in zarten weifsen Dendriten, die allmälig zu kugeligen Massen zusammenwachsen, auszuscheiden. Die vierte Portion des Destillats war so reich an Taurylsäure, dafs sie nach kurzer Zeit gänzlich erstarrte, die dritte dagegen erstarrte nur theilweise. Als ich die erstarrte Masse auf eine Gypsplatte legte, um die anhängende Schwefel-

säure und Phenylschwefelsäure davon einsaugen zu lassen, nahm sie rasch Feuchtigkeit aus der Luft auf und entzog sich durch Zerfliefsen jeder weiteren Untersuchung.

Ich kann daher die Zusammensetzung der Taurylsäure nicht durch eine gut stimmende Analyse nachweisen; wahrscheinlich aber ist es, dafs sie dieselbe Zusammensetzung hat, welche man bisher für das Kreosot *) angenommen hat, dafs ihre Zusammensetzung also durch die Formel $C^{14} H^8 O^2$ ausgedrückt wird. Sie wäre demnach mit dem Anisol isomer, von welchem

---

*) Die obige Formel wurde aus Ettling's Analysen (Annal. d. Pharm. VI, 209), die einzigen, welche bis jetzt vom Kreosot bekannt sind, abgeleitet. Berechnet man dieselben aber nach den jetzigen richtigeren Atomgewichten, so weichen die gefundenen und die berechneten Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff so sehr von einander ab, dafs diese Formel unmöglich für das Kreosot beibehalten werden kann. Bekanntlich ist das Kreosot, welches man jetzt käuflich bezieht, gewöhnlich nichts anderes als Phenylsäure. Nach einigen Versuchen, die ich aber mit Kreosot, welches sich durch den eigenthümlichen Rauchgeruch auszeichnete, angestellt habe, scheint auch dieses nichts anderes als eine unreine Phenylsäure zu seyn. Das Verhalten gegen Fichtenholz ist wenigstens ganz dasselbe und auch mit Eisenchlorid giebt die Lösung anfangs eine blaue Farbe, die aber rasch durch Bräunung verdeckt wird.

Nimmt man an, dafs Ettling eine reine Substanz analysirt habe, so würden seine Analysen viel besser mit der Formel $C^{12} H^7 O^2$ übereinstimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

Ettling erhielt von :

I. 0,429 Grm. Kreosot 1,191 Kohlensäure und 0,301 Wasser.
II. 0,520 „ „ 1,421 „ „ 0,364 „

				I.	II.
12 Aeq.	Kohlenstoff	900,0	75,79	75,72	74,53
7 „	Wasserstoff	87,5	7,37	7,80	7,87
2 „	Sauerstoff	200,0	16,84	16,48	17,60
		1187,5	100,00	100,00	100,00.

Ettling fand den Wasserstoff zwar höher als der aufgestellten Formel entspricht, doch findet man einen solchen Ueberschufs an Wasserstoff bei älteren Analysen sehr häufig.

sie sich aber schon durch den weit höher liegenden Siedepunkt unterscheidet.

Die Rechnung giebt :

14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	77,77
8 „	Wasserstoff	100	7,40
2 „	Sauerstoff	200	14,83
		1350	100,00.

Die oben gefundene Zusammensetzung des dritten und vierten Destillationsproductes stimmt unter der Voraussetzung, dafs ein Gemenge von Taurylsäure und Phenylsäure analysirt wurde, sehr gut mit dieser Rechnung überein, und ich hielt es defshalb für unerläfslich, die Gegenwart der letzteren noch auf andere Weise, als durch die angeführten Reactionen nachzuweisen.

Da die Phenylsäure sehr leicht durch Salpetersäure in Pikrinsalpetersäure verwandelt wird, so wurde die zweite Portion des Destillats, welche bei 170 bis 180° übergegangen war, und also am wenigsten Taurylsäure enthalten mufste, mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. übergossen, wobei eine heftige Einwirkung stattfand und sich ein brauner, harzähnlicher Körper abschied, der sich beim Kochen vollständig wieder auflöste. Beim Erkalten krystallisirte eine Säure in grofsen Blättern, deren Menge zwar nicht für eine Analyse hinreichend war, die aber nach Form, Farbe, Geschmack und dem Verhalten des Kalisalzes nichts anderes als Pikrinsalpetersäure seyn konnte. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge liefs beim Vermischen mit Wasser eine gelbe, etwas zusammenklebende Substanz fallen, die wahrscheinlich von einer Nitroverbindung der beigemengten Taurylsäure herrührte.

Ich habe ferner den Theil der Schwefelsäureverbindung, welcher beim Vermischen der dritten Portion des Destillats mit einem gleichen Volum Schwefelsäure nicht erstarrte, von der festen Masse (Taurylschwefelsäure) abgegossen und durch Ko-

chen mit kohlensaurem Bleioxyd eine Bleiverbindung darzustellen versucht. Das neutral reagirende Filtrat hinterliefs beim Verdampfen im luftleeren Raume eine weifse, amorphe Masse, die anhaltend zwischen 100 bis 110° getrocknet wurde. Anfangs entwich nur Wasser, später gab sich auch der Geruch der Phenylsäure zu erkennen. Sobald dieser Punkt eingetreten war, wurde die Verbindung als wasserfrei betrachtet und der Bleigehalt bestimmt.

0,929 Grm. gaben 0,512 schwefelsaures Bleioxyd = 55,11 pC.

Die Formel des phenylschwefelsauren Bleioxyds = $\dot{P}b\dddot{S} + \dddot{S}$, $C^{12}H^{5}O$ verlangt 54,80 pC.

Es wird also durch diese Versuche die Gegenwart der Phenylsäure in dem analysirten Gemenge aufser Zweifel gesetzt.

b. *Untersuchung der Säuren, welche das kohlensaure Natron zersetzt hatten.* Die Lösung der Natronsalze, welche durch Behandeln mit Aether von den bereits abgehandelten Körpern getrennt war, wurde zur Entfernung des aufgelösten Aethers eingedampft, dann mit Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen.

Das Destillat, welches einen eigenthümlichen, der Buttersäure etwas ähnlichen Geruch hatte, trennte sich in zwei Schichten. Die untere bildete ein farbloses, schweres, ölförmiges Liquidum, die obere war eine Auflösung dieser Säuren in Wasser und röthete stark das Lackmuspapier.

Zur weiteren Untersuchung wurde zuerst die wässerige Schicht mit kohlensaurem Baryt gekocht und die erhaltene alkalische Lösung theilweise verdunstet. Am anderen Tage waren schöne, büschelförmig verwachsene, platte glänzende Prismen angeschossen, die dem capronsauren Baryt sehr ähnlich waren. Die ganze Ausbeute betrug nach dem Trocknen bei 120° 0,1457 Grm., welche bei starkem Erhitzen schmolzen und 0,0515 Grm. kohlensauren Baryt hinterliefsen.

Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde im

luftleeren Raume über Schwefelsäure weiter verdunstet. Erst als die Lauge bedeutend eingeengt war, zeigten sich von Neuem Krystalle. Da diese noch etwas von dem früher angeschossenen Salz enthalten konnten, so wurden sie fortgenommen und erst in den zunächst anschiefsenden Krystallen der Barytgehalt bestimmt. Es waren sehr kleine weifse Prismen, die beim Erhitzen nicht zusammenschmolzen, sondern einen kohlensauren Baryt hinterliefsen, der ganz die Form der Krystalle hatte. 0,3425 Grm. gaben 0,1735 kohlensauren Baryt.

Durch noch weiteres Verdunsten wurde endlich ein drittes Salz in sehr undeutlichen Krystallen erhalten, die zur Befreiung von der syrupförmigen Mutterlauge auf Löschpapier gelegt und nach dem Trocknen bei 120° geglüht wurden. Sie unterschieden sich durch ihre Schmelzbarkeit wesentlich von der vorigen Krystallisation. 0,1253 Grm. gaben 0,0717 kohlensauren Baryt.

Da sich aus dem Angeführten kein weiterer Schlufs ziehen liefs, als dafs die Barytsalze mindestens drei Säuren enthielten, so wurde auch die noch übrige ölförmige Säure zur Bereitung von Barytsalzen angewandt.

0,113 Grm. der ersten Krystallisation gaben 0,040 kohlensauren Baryt.

0,0572 Grm. der zweiten Krystallisation gaben 0,0205 kohlensauren Baryt.

0,3514 Grm. der dritten Krystallisation gaben 0,1765 kohensauren Baryt.

0,0585 Grm. der vierten Krystallisation gaben 0,0295 kohlensauren Baryt.

Die fünfte Krystallisation, welche ebenso wie die dritte und vierte nicht schmelzbar war, wurde zur Darstellung eines Silbersalzes benutzt und die geringe Menge der zurückbleibenden Mutterlauge hinterliefs nach dem Verdunsten ein Salz, welches schmelzbar war und etwas über 41 pC. Baryt enthielt.

Aus der folgenden Zusammenstellung werden leicht die zusammengehörenden Salze erkannt werden :

I. Bereitung.	1. Krystallisation	(schmelzbar)	enthielt	27,46	pC.	$\dot{B}a$
»	2. »	(unschmelzbar)	»	39,36	»	»
»	3. »	(schmelzbar)	»	44,46	»	»
II. Bereitung.	1. »	schmelzbar	»	27,50	»	»
»	2. »	schmelzbar	»	27,85	»	»
»	3. »	unschmelzbar	»	39,03	»	»
»	4. »	unschmelzbar	»	39,18	»	»
»	5. »	unschmelzbar	—	—		
»	6. die verdunstete Mutterlauge		»	41,00	»	»

Den Hauptbestandtheil dieses Gemenges macht die Säure aus, deren Barytsalz etwas über 39 pC. Baryt enthält. Da die ganze Ausbeute an Säuren nur einige Grm. betrug, so war es mir allein bei dieser letzteren möglich, durch Zersetzung des Barytsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd ein Silbersalz darzustellen, welches zur Bestimmung der Elementarbestandtheile der Säure dienen konnte. Ich werde mich defshalb zunächst zu dieser Säure wenden.

Das Silbersalz bildet ein weifses, sich am Licht nicht veränderndes Pulver.

0,1072 Grm., bei 110° getrocknet, hinterliefs nach dem Glühen 0,049 reguliniscches Silber.

0,380 Grm. gaben 0,493 Kohlensäure und 0,1602 Wasser.

Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden
1 Aeq.	Silberoxyd	1450,0	49,36	49,11
14 „	Kohlenstoff	1050,0	35,74	35,38
11 „	Wasserstoff	137,5	4,68	4,68
3 »	Sauerstoff	300,0	10,22	10,83
		2937,5	100,00	100,00.

Demnach besteht die wasserfreie Säure aus $C^{14} H^{11} O^{3}$, was auch vollkommen mit der Zusammensetzung der analysirten Barytsalze übereinstimmt :

		berechnet	gefunden I.	II.	III.
Baryt	958,0	39,18	39,36	39,03	39,18
Säure	1487,5	60,82	60,64	60,97	60,82
	2445,5	100,00	100,00	100,00	100,00.

Da es nun keinem Zweifel unterliegt, dafs in den Salzen 1 At. Wasser der Säure durch 1 At. Base ersetzt ist, so mufs die Zusammensetzung der freien Säure, für welche ich den Namen *Damalursäure* (gebildet aus δάμαλις und οὖρον) vorschlage, durch die Formel $\dot{H}$, $C^{14} H^{11} O^3$ ausgedrückt werden.

Sie besteht in 100 Theilen aus :

14 Aeq.	Kohlenstoff	1050	65,62
12 „	Wasserstoff	150	9,38
4 „	Sauerstoff	400	25,00
		1600	100,00.

Die Damalursäure hat einen eigenthümlichen, wie mir scheint, der Valeriansäure nicht unähnlichen Geruch, sie ist etwas schwerer als Wasser und bildet mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen weifsen Niederschlag, den man unter dem Mikroscop aus feinen, kugelförmig zusammengewachsenen Prismen bestehend erkennt.

Von der Oenanthsäure unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie 2 Aeq. Wasserstoff weniger enthält, ferner durch das spec. Gewicht, durch den Geruch, durch die Form und das Verhalten des Barytsalzes beim Erhitzen und durch die Bleiverbindung, da das önanthsaure Bleioxyd, nach Tilley's Angabe, als citronengelbes Pulver niederfällt.

Die Säure, welche sich in zunächst gröfster Quantität in dem Gemenge der Säuren findet, ist die, deren Barytverbindung zuerst aus der Lösung anschiefst, und sich schon durch die Schmelzbarkeit vom damalursauren Baryt unterscheidet.

Nach drei Bestimmungen enthält dieses Salz 27,46, 27,50 und 27,85 pC. Baryt. Da die Lösung desselben, ebenso wie

die Lösung des damalursauren Baryts, das geröthete Lackmuspapier bläut, so kann es kein saures Salz seyn, und das Atomgewicht der Säure würde also, wenn man dasselbe aus dem Mittel der drei Barytbestimmungen berechnet, 2513,0 betragen.

Ein nicht sehr abweichendes Atomgewicht hat die Cocinsäure (2562,5), die aber, ganz so wie die zunächst sich anschliefsenden fetten Säuren, bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, während die Säure aus dem Harn sich aus dem Barytsalz auf Zusatz von Salzsäure in schweren ölförmigen, nicht erstarrenden Tropfen abscheidet.

Sie kann also nicht in die Reihe der fetten Säuren gehören, und ist eine bis jetzt nicht gekannte Säure, die sich in der Zusammensetzung vielleicht ähnlich zur Cocinsäure verhält, wie die Damalursäure zur Oenanthsäure. Um ihre Abstammung anzudeuten halte ich für dieselbe den Namen *Damolsäure* für passend

Was endlich die Salze, deren Barytgehalt über 40 pC. steigt, anbetrifft, so werden diese nur als Gemenge von damalursaurem Baryt mit einem anderen Barytsalze betrachtet werden dürfen. Ob die Säure in diesem Salze aber Buttersäure, Valeriansäure oder ebenfalls eine noch unbekannte Säure ist, mufs ich für jetzt unentschieden lassen.

Es blieb noch nachzuweisen über, ob die oben erwähnten Körper präformirt im Harn enthalten sind, oder ob sie erst durch Einwirkung der zur Abscheidung angewandten Reagentien gebildet wurden. Ich habe in dieser Beziehung einige Versuche angestellt.

2500 Grm. Harn wurden bei ganz gelinder Wärme auf $\frac{1}{8}$ eingedampft, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und die ausgeschiedene Hippursäure nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt.

Die tiefbraune Mutterlauge wurde mit Aether geschüttelt, die rothe ätherische Lösung abgehoben und der Aether verdunstet, worauf ein rothbraunes, in gröfserer Menge gesehen fast schwarzes, ölförmiges Liquidum zurückblieb.

Durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wurde ein Theil der sauren Körper gebunden, worauf ein anderer Theil mit Aether ausgezogen werden konnte. Die erhaltene rothbraune ätherische Lösung wurde von Neuem in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit ganz wenig Wasser der Destillation unterworfen, wobei gelbe Tropfen übergingen, während im Kolben ein braunes Harz zurückblieb.

Das Destillat wurde durch Eisenchlorid blau gefärbt, dagegen war der Geruch der Phenylsäure durch den Geruch des indifferenten Oeles verdeckt; er kam aber deutlich zum Vorschein, als das letztere von den an Kali gebundenen Säuren durch Destillation getrennt und die Phenyl- und Taurylsäure durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wurde.

Die Natronsalze wurden ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt und die Säuren mit Aether ausgezogen. Die Lösung hinterliefs nach dem Verdunsten einen dunkelbraunen Rückstand, durch dessen Destillation mit Wasser ölförmige Tropfen erhalten wurden. Sie hatten den Geruch der drei beschriebenen Säuren, dem sich aber der bekannte widerliche Geruch des Kuhharns zugesellte. Am deutlichsten kam dieser Geruch zum Vorschein, wenn man einige Tropfen des Destillats auf der Haut verdunsten liefs.

Durch einfache Destillation des Kuhharns wurde ein unangenehm riechendes, ammoniakalisches Product erhalten, in welchem sich weder Phenylsäure noch Damalursäure nachweisen liefs.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die abgehandelten Säuren fertig gebildet, und zwar an ein Alkali gebunden im

Harn vorkommen. Ob dagegen die ganze Menge der Damalursäure als solche im Harn sich befindet, ist mir aus folgendem Grunde zweifelhaft : Als ich den Rückstand, welcher durch Zersetzung des phenylsauren und taurylsauren Kalis mit zweifach kohlensaurem Kali erhalten war, mit Schwefelsäure übersättigte und der Destillation unterwarf, ging noch eine Portion der letzteren Säuren über, aber gemengt mit einer geringen Menge einer anderen Säure, die das kohlensaure Natron zersetzte und Damalursäure zu seyn schien.

Die einzige Erklärung, die ich für diese Thatsache zu geben im Stande bin, ist die, dafs sich diese Säure aus einem anderen Körper durch Einwirkung von Kali gebildet hat, und dafs als ein zweites dabei auftretendes Product das indifferente stickstoffhaltige Oel zu betrachten ist. Die Stammverbindung würde dann wahrscheinlich der übelriechende Körper des Harns seyn, da dieser ja, wie schon angeführt, bei der Reinigung der beschriebenen Producte fast vollständig verschwindet.

Dieser Körper würde demnach durch Säuren und Alkalien eine ganz ähnliche Zersetzung erleiden, wie sie von der Hippursäure bekannt ist, und in die neue Säure und das stickstoffhaltige Oel zerfallen, welches dann in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Glycin nicht ganz fern stehen dürfte.

Eine quantitative Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile des Harns ist mir bis jetzt nicht möglich gewesen. In Betreff der relativen Mengen würde die Taurylsäure obenan gestellt werden müssen, ihr folgen die Phenylsäure und die Damalursäure, die Damolsäure beträgt kaum ein Viertel der Damalursäure und in geringster Menge findet sich die Säure, deren Barytsalz mehr als 40 pC. Baryt enthält.

2) *Versuche mit Pferdeharn und Menschenharn.*

Als ich Pferdeharn mit Kalkhydrat abdampfte und nach der Zersetzung mit Salzsäure der Destillation unterwarf, erhielt ich

eine eben so grofse Menge flüchtiger ölförmiger Säuren, wie man sie aus einer gleichen Menge Kuhharn zu erhalten pflegt. Bei der weiteren Behandlung mit Kali, kohlensaurem Natron etc. war ebenfalls keine Verschiedenheit zu bemerken, so dafs, obgleich analytische Belege fehlen, angenommen werden darf, dafs die flüchtigen Säuren des Pferdeharns nicht von denen des Kuhharns verschieden sind.

Bei diesen Versuchen ist mir ein sonderbarer Umstand aufgestofsen, der hier mitgetheilt zu werden verdient. Ich erhielt nämlich aus einer Quantität Harn nur Spuren von Hippursäure, obgleich auch die Benzoësäure vollständig darin fehlte. So viel mir bekannt, ist ein solcher Fall bis jetzt nicht beobachtet worden. Der Harn war am Morgen von einem Pferde gesammelt, welches selten einen Tag im Stalle zubrachte und das, nach der Aussage des Besitzers, fast allein mit Hafer gefüttert wurde. Ich zweifelte anfangs, dafs dieser Harn wirklich von Pferden herstamme, doch überzeugte ich mich bald durch die verhältnifsmäfsig grofse Ausbeute an flüchtigen Säuren, dafs dazu kein weiterer Grund vorhanden war.

Mit Menschenharn habe ich nur einen Versuch angestellt und habe darin auf gleiche Weise, wie im Kuh- und Pferdeharn, beide Gruppen von Säuren nachgewiesen *). Auch das aromatisch riechende Oel fehlte unter den flüchtigen Producten nicht, so dafs sich in Bezug auf die Qualität derselben keine bemerkenswerthe Abweichung vom Harn der Herbivoren zeigt; die Quantität dagegen ist sehr viel geringer, indem bei Anwendung von 3 Pfund Harn nichts weiter als eine sichere Nachweisung der verschiedenen Körpergruppen möglich war.

Bekanntlich hat Scharling **) aus Harn, der durch Frost

---

*) Siehe diese Annalen Bd. L, S. 172. d. Red.

**) Ebendaselbst Bd. XLII, S. 265.

concentrirt war, mit Aether einen Körper ausgezogen, den er Omichmyloxyd nennt, und der im trocknen Zustande dem Castoreum ähnlich riecht. Dafs dieses s. g. Omichmyloxyd keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge von verschiedenen Körpern ist, kann nicht bezweifelt werden, und da der Geruch des Castoreums nach Wöhler's *) Untersuchung von beigemengter Phenylsäure herrührt, so glaube ich annehmen zu dürfen, dafs auch diese Säure einen Gemengtheil von Scharling's Omichmyloxyd ausmacht.

Wirft man endlich noch einen Blick auf den Ursprung der beschriebenen Säuren, so kann kaum daran gezweifelt werden, dafs die Damalursäure und Damolsäure als Umsetzungsproducte thierischer Substanzen zu betrachten sind, da ähnliche flüchtige Säuren auch im Schweifs, in den Fettarten und unter den Oxydationsproducten des Albumins, Fibrins, Caseïns und des Leims aufgefunden worden sind.

Am unerwartetsten ist das Vorkommen von Phenylsäure und der ihr so ähnlichen Taurylsäure im lebenden Körper, zumal die erstere nach den Versuchen von Wöhler und Frerichs **) entschieden giftig wirkt.

Ich selbst zweifelte anfangs an der Präexistenz dieser Säure; der Versuch, den ich in dieser Beziehung angestellt habe, spricht aber so unzweideutig dafür, dafs ich jetzt nur noch einige Worte über ihre mögliche Abstammung hinzuzufügen habe.

Die Phenylsäure bildet sich bekanntlich leicht aus einigen Gliedern der Salicylgruppe, die ziemlich weit im Pflanzenreiche verbreitet zu seyn scheinen. Man kann also annehmen, dafs diese Stammverbindungen dem Körper durch die Nahrung zuge-

---

*) Diese Annalen Bd. XLIX, S. 360 und Bd. LXVII, S. 360.

**) Diese Annalen Bd. LXV, S. 344.

führt werden, und dafs die, durch Zersetzung derselben entstandene Phenylsäure sogleich durch die Nieren ausgeschieden und dadurch ihr schädlicher Einflufs beseitigt werde. Hierfür spricht auch die Beobachtung Lehmann's *), dafs nach dem Genufs von Salicin aus dem Harn mit Aether ein Körper ausgezogen werden kann, der durch Eisenoxydsalze gebläut wird, denn die normale Menge der Phenylsäure im Menschenharn scheint nicht so bedeutend zu seyn, dafs sie sich auf so einfache Weise in einer kleinen Quantität von Harn nachweisen liefse. Lehmann nimmt zwar an, dafs die genannte Reaction von salicyliger Säure herrührt, doch verhalten sich beide Säuren gegen Eisenoxydsalze so ähnlich, dafs dadurch eine Unterscheidung kaum möglich ist.

Ganz besonders wird aber die aufgestellte Ansicht noch dadurch unterstützt, dafs Wöhler im Castoreum neben Phenylsäure auch Salicin aufgefunden hat, welches offenbar aus der Nahrung der Bieber, die vorzugsweise aus Pappel- und Weidenrinde, also aus sehr salicinreichen Substanzen besteht, abstammt. Man darf hieraus auch schliefsen, dafs der Harn der Bieber sehr reich an Phenylsäure seyn mufs; und da nach der Untersuchung von E. H. Weber **) die Castorbeutel nichts anderes sind als sackförmig gefaltete Erweiterungen des Praeputium penis und clitoridis der Bieber, deren Construction das Eindringen des Harns zuläfst, so kann nicht daran gezweifelt werden, dafs sowohl die Phenylsäure, als auch das Salicin und die Benzoësäure, welche im Castoreum vorkommen, nicht in den Beuteln gebildet, sondern durch den Harn in dieselben eingeführt werden.

Das Castoreum wäre demnach nichts anderes als die mit Harnbestandtheilen gemengte Hautsalbe des Präputiums der Bieber,

---

*) Handwörterb. der Physiolog. II, 15.

**) Berichte d. k. sächs. Gesellsch. der Wissensch. II, 185.

und die therapeutische Wirkung desselben möchte wohl schwerlich einem anderen Körper als der Phenylsäure darin zugeschrieben werden können.

So wohl begründet nun auch die Ansicht, dafs die Phenylsäure von Körpern aus der Salicylgruppe abstamme, ist, so scheint doch die Annahme, dafs sie allein aus diesen hervorgehe, nicht statthaft zu seyn. Schlieper*) hat diese Säure, jedoch nur spurweise, unter den Oxydationsproducten des Leims aufgefunden, und da die Verwandlung, welche organische Stoffe im Organismus erleiden, gewöhnlich der Zersetzung durch oxydirende Materien ganz ähnlich ist, wofür die Verwandlung des Bittermandelöls und der Harnsäure Beispiele liefern, so ist es möglich, dafs die Phenylsäure auch ganz unabhängig von äufseren Einflüssen aus Bestandtheilen des Körpers, wohin zunächst die leimgebenden Gebilde zu rechnen wären, entstehen kann.

Ueber die Theorie der Aetherbildung;

von *Al. Williamson.*

(Gelesen vor der British Association zu Edinburgh).

Wird Schwefelsäure mit Alkohol unter gewissen Umständen in Berührung gebracht, so geht in dem Alkohol eine neue Anordnung der Elemente vor sich, in deren Folge eine Spaltung in zwei Gruppen, in Aether und Wasser, stattfindet. Es ist bekannt, dafs der Procefs, in welchem diese Aenderung vor sich geht, in zwei verschiedenen Weisen dargestellt werden kann,

*) Diese Annalen Bd. LIX, S. 22.

verschieden nach der Ansicht, die man sich von der Constitution des Alkohols macht. Nach der einen Ansicht wiegt das Atom des Alkohols 23 und wird durch die Formel C_2 H_5 O ausgedrückt, so dafs zur Bildung von Aether 2 Atome desselben nothwendig sind, indem das eine Atom C_2 H_4 von dem anderen nimmt, während das Wasser dieses in Freiheit gesetzt wird; nach der anderen Ansicht dagegen hat der Alkohol das Atomgewicht 46 und *enthält* bereits Aether und Wasser, die durch Einwirkung der Schwefelsäure getrennt werden. Diefs sind nicht die einzigen Punkte, worin die beiden Ansichten von einander abweichen; aber es sind die wesentlichsten und hervortretendsten und ihre Betrachtung ist für unseren Zweck hinreichend. Wenn es möglich wäre, durch irgend eine unmittelbare Thatsache zu entscheiden, welcher von jenen beiden Ausdrücken der richtige ist, so wäre dadurch der Boden zu einer Prüfung des Processes der Aetherbildung selbst gegeben.

Um deutlicher den wahren Sinn der Thatsachen zu zeigen, will ich sie in der Reihenfolge geben, in der sie erhalten worden sind.

Der ursprüngliche Zweck meiner Versuche war, durch Substitution von Wasserstoff durch Kohlenwasserstoff aus bekannten Alkoholen neue Alkohole zu erhalten. Zu diesem Ende hatte ich ein Mittel gewählt, das für ähnliche Fälle sehr gute Dienste leisten mag. Dasselbe bestand darin, dafs ich den Wasserstoff zunächst durch Kalium ersetzte und dann die Chlor- oder Jodverbindungen des Kohlenwasserstoffs einwirken liefs, der den Wasserstoff in der Verbindung vertreten soll. Ich begann mit gewöhnlichem Alkohol, der nach sorgfältiger Reinigung mit Kali gesättigt und, sobald die Einwirkung aufgehört hatte, mit einer dem gebrauchten Kali äquivalenten Menge Jodäthyl versetzt wurde. Bei gelinder Erwärmung ging die Bildung von Jodkalium mit Leichtigkeit vor sich und die beabsichtigte Substitution war erfolgt; aber zu meinem Erstaunen hatte die so erhaltene

Verbindung keine der Eigenschaften eines Alkohols — es war nichts, als gewöhnlicher Aether.

Dieses Resultat überraschte mich sogleich, weil es nicht in Einklang zu bringen war mit der höheren Formel des Alkohols; denn, wenn letzterer zweimal so viel Sauerstoff enthält, als Aether, so sollte auch in dem erhaltenen Product zweimal so viel Sauerstoff vorhanden seyn, als im Aether. Die Alternative war klar. Da ich Aether durch Substitution von H durch $C_2 H_5$ aus Alhohol erhalten habe, so ist die relative Zusammensetzung der beiden Körper darzustellen, indem man jene Thatsache in der Formel derselben ausdrückt. Demgemäfs ist der Alkohol $C_2 \begin{matrix} H_5 \\ H \end{matrix} O$; die Kaliverbindung $C_2 \begin{matrix} H_5 \\ K \end{matrix} O$; und die Wirkung des Jodäthyls auf letztere stellt sich folgendermafsen dar:

$$C_2 \begin{matrix} H_5 \\ K \end{matrix} O + C_2 H_5 J = K J + \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} O.$$

Natürlich ist hier nur von dem relativen Verhältnifs der beiden Körper die Rede, und dasselbe Raisonnement würde für jedes Multiplum der angenommenen Formeln gültig seyn. Einige Chemiker werden vielleicht vorziehen, dieselben zu verdoppeln, um den Gebrauch von Atomen von Wasserstoff, Kalium etc. zu vermeiden; ich habe mich indefs hierzu nicht gerechtfertigt gefühlt, da dieses die Verdoppelung der Formel des Wassers nach sich ziehen würde, indem ich zu zeigen gedenke, dafs bei der Aetherbildung dadurch Wasser entsteht, dafs der Kohlenwasserstoff des Alkohols durch Wasserstoff vertreten wird. Letzteres zwingt uns aber selbstredend in beiden Verbindungen dieselbe Einheit von Sauerstoff anzunehmen. Alkohol ist demnach Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoff vertreten ist, — und Aether ist Wasser, in welchem beide Atome Wasserstoff durch Kohlenwasserstoff vertreten sind:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} O, \quad \begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} O, \quad \begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} O.$$

Die Bildung von Aether mag indefs auch nach der Anschauungsweise der anderen Theorie erklärt werden, indem sie voraussetzt, dafs die Kaliverbindung Aether und Kali enthält, die sich während der Einwirkung des Jodäthyls von einander trennen, so dafs die Hälfte der erhaltenen Menge Aether aus der Aetherkaliverbindung, die andere Hälfte durch Umsetzung des Jodäthyls mit Kali erhalten würde :

$$C_4 \begin{matrix} H_{10} \\ K \end{matrix} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} + C_4 H_{10} J_2 = 2 K^{*}) J + 2 (C_4 H_{10} O).$$

Obgleich die Unzulässigkeit dieser Erklärung bei einigem Nachdenken erhellt, so wählte ich doch einen überzeugenderen Weg, um zum Aufschlufs zu gelangen. Er bestand darin, dafs ich auf die Kaliverbindung Jodmethyl wirken liefs, in welchem Fall, wenn dieselbe eine Verbindung von Aether und Kali wäre, ich eine Mischung von Aether und Methyloxyd erhalten sollte, im entgegengesetzten Fall dagegen eine Verbindung von der Zusammensetzung C_3 H_8 O. Nun erhielt ich aber letzteren Körper und weder Aether, noch Methyloxyd.

In diesem Versuch kreuzen die beiden Theorien einander und müssen zu verschiedenen Resultaten leiten. Es ist offenbar, dafs in der oben erwähnten Zersetzung, in deren Folge Aether gebildet wird, die einzige Schwierigkeit zur entscheidenden Erklärung des Processes in unserer Unfähigkeit bestand, den Beweis zu liefern, dafs der Kohlenwasserstoff, der an die Stelle des Wasserstoffs in die Verbindung getreten, in dem Product nicht *ein* Atom Sauerstoff für *sich* hat, sondern dafs er im Gegentheil gepaart sey mit dem schon in dem Alkohol enthaltenen Kohlenwasserstoff, beide in Verbindung mit *einem* Aequivalent Sauerstoff.

Es ist klar, dafs, wenn der Alkohol Aether und Wasser

---

*) K bedeutet nach Gerhardt's Schreibweise ½ Aeq. Kalium, H = ½ Aeq. Wasserstoff, J = ½ Aeq. Jod etc. d. Red.

bereits *enthielte* und der Kohlenwasserstoff in meinem ersten Versuch durch Ersetzung des Wasserstoffs ein *zweites* Atom Aether bildete, wir in dem zweiten Versuch, in welchem der Procefs derselbe ist, zwei Aether erhalten haben sollten, wohingegen, wenn die Bildung des Aethers aus dem Alkohol durch Synthesis erfolgt, indem ein neues Aequivalent Kohlenwasserstoff zu dem in dem Alkohol bereits enthaltenen hinzutritt, wir den neuen intermediären Alkohol erhalten müssen, den ich bekommen habe.

Die vollständige Beschreibung dieses interessanten Körpers, sowie seiner Zersetzungsproducte, werden den Gegenstand einer späteren Abhandlung bilden; sein Siedepunkt liegt etwas über 10° C. und sein Geruch ist sehr verschieden von dem des gewöhnlichen Aethers. Er löst sich wie letzterer nur wenig in Wasser und erleidet durch die Alkalimetalle bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung.

Indem ich auf die Kali-Alkoholverbindung in derselben Weise Jodamyl wirken liefs, erreichte ich eine gleiche Ersetzung des Wasserstoffs im Alkohol durch die Elemente jenes Kohlenwasserstoffs und erhielt einen Aether, der bei 110° C. siedet und die Zusammensetzung $C_7 H_{16} O$ hat. Ich habe Grund zu vermuthen, dafs dieser Körper derselbe ist, den Balard durch Zersetzung von Chloramyl mittelst einer alkoholischen Lösung von Kali erhielt und welchen jener ausgezeichnete Chemiker für Amyloxyd hielt.

Von der vollkommenen Analogie in den Eigenschaften der Alkoholreihe, soweit sie bekannt ist, liefs sich erwarten, dafs gleiche Substitutionen bei den andern Alkoholen zu bewirken seyen. Ich habe diefs durch Versuche bestätigt. Die Formeln für die übrigen Alkohole müssen natürlich aus demselben Grunde, wie beim gewöhnlichen Alkohol, halbirt werden. Der Methylalkohol wird demnach durch $C \frac{H_3}{H} O$ in derselben Weise aus-

gedrückt, wie der gewöhnliche Alkohol durch $C_2 \frac{H_5}{H} O$ und der Amylalkohol durch $C_5 \frac{H_{11}}{H} O$ u. s. w.

Im Einklang mit diesen Thatsachen müssen wir im Stande seyn, jene halben intermediären Aether dadurch zu erhalten, dafs man in den genannten Alkoholen (Amyl, Aethyl und Methyl) ein Aequivalent Wasserstoff durch den Kohlenwasserstoff von Jodäthyl ersetzt, d. h. durch den umgekehrten Procefs wie oben. Diefs habe ich für den Aether mit 3 Atomen Kohlenstoff nachgewiesen, der ebensowohl durch Ersetzung von $\frac{1}{4}$ des Wasserstoffs im Methylalkohol durch $C_2 H_5$, als umgekehrt durch Ersetzung von $\frac{1}{6}$ des Wasserstoffs im gewöhnlichen Alkohol durch $C H_3$ erhalten werden kann. Die rationelle Formel desselben ist daher:

$$\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C\ H_3 \end{matrix} O.$$

Durch Einwirkung von Jodamyl auf die Verbindung $C \frac{H_3}{K} O$ erhielt ich eine dritte ätherartige Verbindung von der Formel:

$$\begin{matrix} C\ H_3 \\ C_5 H_{11} \end{matrix} O.$$

Diefs ist der einzige von den drei neuen Aethern, der bei einer graden Anzahl von Kohlenstoffatomen als aus *einem* Alkohol gebildet betrachtet werden kann; es ist indefs zu erwarten, dafs derselbe bei Behandlung mit einbasischen Säuren, wie z. B. Salzsäure, ein anderes Verhalten zeigen wird, wie der Aether $\begin{matrix} C_3 H_7 \\ C_3 H_7 \end{matrix} O$ des 3 Atom Kohlenstoff haltenden Alkohols $C_3 \frac{H_7}{H} O$, worüber ich in der oben versprochenen Abhandlung Rechenschaft geben werde.

Meine Aufgabe ist jetzt, den Procefs der Aetherbildung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol zu erklären. Um dieses zu thun, mufs ich den Zusammenhang zeigen, der

zwischen diesen beiden Körpern und den in den oben beschriebenen Versuchen angewendeten Reagentien stattfindet. Ich habe zu diesem Ende zu den obigen Thatsachen blofs die anerkannte Analogie zwischen den einfachen und zusammengesetzten Radicalen in ihren Verbindungen hinzuzufügen.

Ich mufs zunächst zeigen, auf welche Weise sich ein meinem Jodäthyl entsprechender Körper bildet und dann, wie durch doppelte Zersetzung mit Alkohol Aether entsteht. Diefs ist sehr leicht, da Schwefelweinsäure ganz analog dem Jodäthyl plus Jodwasserstoff ist, welches letztere wir erhalten würden, wenn wir in der Schwefelweinsäure ein Aequivalent SO_4 durch ein Aeq. Jod ersetzten. Um die Entstehung der Schwefelweinsäure zu veranschaulichen, die bekanntlich der des Aethers vorausgeht, ist folgender der einfachste und zugleich von Hypothese freieste Weg. Er besteht in der Anführung der Thatsache, dafs Schwefelsäure und Alkohol in Schwefelweinsäure und Wasser zerfallen, indem die Hälfte des Wasserstoffs in der Schwefelsäure durch Kohlenwasserstoff vertreten wird:

$$\frac{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\ SO_4}{C_2\begin{matrix}H_5\\H\end{matrix}\ O} = \frac{C_2\begin{matrix}H\\H_5\end{matrix}\ SO_4}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\ O}$$

Von diesem Punkt an ist nun offenbar der Procefs derselbe, wie in der oben beschriebenen Zersetzung; indem die Schwefelweinsäure in Berührung mit einem Atom Alkohol kommt, wirkt sie genau in derselben Weise, wie das Jodäthyl und bildet Schwefelsäure und Aether:

$$\frac{C_2\begin{matrix}H\\H_5\end{matrix}\ SO_4}{C_2\begin{matrix}H\\H_5\end{matrix}\ O} = \frac{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\ SO_4}{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\ O}$$

Die hierbei wieder gebildete Schwefelsäure giebt in Berührung mit Alkohol wieder Schwefelweinsäure, die wie vorher

wirkt, und so geht der Procefs beständig fort, wie die Praxis lehrt.

Die Aetherbildung durch Einwirkung von Chlorzink auf Alkohol läfst sich auf eine ähnliche und ebenso einfache Art erklären. Man hat nämlich zunächst durch doppelte Zersetzung Chlorwasserstoff und Zinkalkohol :

$$C_2 \frac{H_5}{H} O + Zn\,Cl = C_2 \frac{H_5}{Zn} O + H\,Cl.$$

In Berührung mit Alkohol giebt aber die Salzsäure ein Atom Chloräthyl und Wasser und das Chloräthyl wirkt auf den Zink-Alkohol grade wie bei meinem Versuche das Jodäthyl auf Kali-Alkohol. Es wird dadurch Chlorzink reproducirt, welches wiederum auf ein neues Atom Alkohol einwirkt, oder einwirken könnte.

Wir ersehen aus Vorhergehendem, dafs die Bildung von Aether aus Alkohol weder ein Procefs einfacher Trennung, noch blofser Synthesis ist, sondern dafs dieselbe in einer Substitution eines Molecules durch ein anderes besteht und durch doppelte Umsetzung zwischen zwei Verbindungen bewirkt wird. Ich lasse die Contacttheorie zu, insofern ich den Contact als nothwendige Bedingung zur gegenseitigen Einwirkung der Molecule anerkenne. Durch Reduction der Formeln für die Alkohole zu einem Aequivalent Sauerstoff erhalte ich, wie die Contacttheorie verlangt, für die Dämpfe derselben und der der Aether gleiche Volume, so dafs der Aether in der That die Elemente von ölbildendem Gas zu den Elementen des Alkohols in einem Atom enthält. Auf der andern Seite lege ich den wesentlichen Thatsachen der chemischen Theorie ein gleiches Gewicht bei und stütze meine Erklärung des Processes ebensowohl auf diese, als auf die der Contacttheorie; denn $\frac{1}{6}$ des Wasserstoffs im Alkohol besitzt in der That verschiedene Reactionen von dem des übrigen und mufs defshalb in der Verbindung in verschiedener Weise vorhanden seyn. Die abwechselnde Bildung und Wiederzer-

setzung von Schwefelweinsäure ist mir, wie den Anhängern der chemischen Theorie, der Schlüssel zur Erklärung des Aetherbildungsprocesses.

Häufig finden in der Wissenschaft Neuerungen nur dadurch Boden, dafs sie Vorstellungen vernichten, die ihnen vorangingen und mehr oder weniger direct zu ihrer Aufstellung dienten; wenn indefs der Gesichtspunkt, den ich hier gegeben habe, als ein Schritt weiter zum Verständnifs des Gegenstandes betrachtet wird, so ertrage ich gern dafür den Vorwurf der Neuerung; denn mein Endresultat besteht darin, den Zusammenhang und die Verträglichkeit von Ansichten zu zeigen, die bisher als entgegengesetzte betrachtet wurden. Auf diese Weise ist durch meine Versuche die bestmöglichste Rechtfertigung der berühmten Forscher gegeben, die die eine oder andere der beiden sich streitenden Theorien verfochten haben; es werden ihre Schlüsse mit denen ihrer gleich ausgezeichneten Gegner in Uebereinstimmung gebracht.

Bevor ich den Gegenstand der Aetherbildung verlasse, möchte ich einige Worte über eine Anwendung hinzufügen, die sich ungezwungen von selbst aus der Thatsache ergiebt, auf die der Procefs beruht. Ich meine die Uebertragung von homologen Moleculen in abwechselnd entgegengesetzter Richtung, was, wie ich zu zeigen mich bemüht habe, die Ursache der fortwährenden Wirkung der Schwefelsäure in jenem merkwürdigen Procefs ist. Es liegt nahe, zu fragen, wie kommt es, dafs der Wasserstoff und Kohlenwasserstoff fortwährend ihre Plätze wechseln? — Gröfsere Affinität des einen Moleculs als des andern, oder ähnliche Verhältnisse können die Ursache nicht seyn; denn momentan sieht man bei einem neuen Molecul die Uebertragung sich wiederholen, die in dem vorhergehenden Augenblick bewirkt worden ist. Bei Betrachtung dieser merkwürdigen Thatsache leuchtet es sogleich ein, dafs die Leichtigkeit eines Austausches um so gröfser seyn mufs, je näher sich die auszu-

tauschenden Molecule einander stehen; so dafs, wenn Wasserstoff und Amyl in einer Verbindung einander vertreten können, Wasserstoff und Aethyl, als einander in Eigenschaften und Zusammensetzung näher stehend, sich leichter in derselben Verbindung ersetzen können, und die Leichtigkeit des Austausches zwischen dem noch ähnlicheren Wasserstoff und Methyl noch viel gröfser seyn mufs. Wenn diefs aber wahr ist, mufs dann nicht der Austausch eines Molecules durch ein anderes von identischen Eigenschaften der leichteste von allen seyn? Sicherlich mufs es das seyn, wenn es überhaupt einen Unterschied giebt; und wenn das ist, so verbietet die Analogie unserer Vorstellung anzunehmen, dafs diese Thatsache eine dem Wasserstoff besonders eigene unter den vielen Verbindungen sey, die ihm in anderer Beziehung so sehr gleichen. Wir werden auf diese Weise zu der Annahme geführt, dafs in einem Aggregat von Moleculen jeder Verbindung ein fortwährender Austausch zwischen den in ihr enthaltenen Elementen vor sich geht. Angenommen z. B., ein Gefäfs mit Salzsäure würde durch eine grofse Zahl von Moleculen von der Zusammensetzung Cl H ausgefüllt, so würde uns die Betrachtung, zu der wir gelangt sind, zu der Annahme führen, dafs jedes Atom Wasserstoff nicht in ruhiger Gegeneinanderlagerung neben dem Atom Chlor bleibe, mit dem es zuerst verbunden war, sondern dafs ein fortwährender Wechsel des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen stattfindet. Natürlich ist dieser Wechsel für uns nicht direct wahrnehmbar, weil ein Atom Chlorwasserstoff wie das andere ist; aber angenommen, wir mischen Salzsäure mit schwefelsaurem Kupferoxyd (unter dessen Atomen ein ähnlicher Platzwechsel stattfindet), so werden die basischen Elemente, Wasserstoff und Kupfer, ihren Platzwechsel nicht auf den Kreis von denjenigen Atomen beschränken, mit denen sie zuerst verbunden waren. Der Wasserstoff wird sich nicht blofs von einem Atom Chlor zum anderen bewegen, sondern auch abwechselnd ein Atom Kupfer vertreten,

indem sich Schwefelsäure und Kupferchlorid bildet. Auf diese Weise sind zu jeder Zeit, wenn wir eine Mischung untersuchen, die Basen unter den verschiedenen Säuren getheilt, und in gewissen Fällen, wo die Verschiedenheit der Eigenschaften der entsprechenden Molecule sehr grofs ist, findet man, dafs die stärkeren Säuren und stärkeren Basen fast gänzlich zusammen verbunden bleiben und die schwächeren Säuren sich mit den schwächeren Basen vereinigen. Diefs ist wohl bekannt für eine Mischung von Schwefelsäure und saurem Boraxsalz und bildet eine wichtige Bestätigung unserer Fundamental-Annahme, dafs, je gröfser die Verschiedenheit in den Eigenschaften, um so schwieriger der abwechselnde Austausch der Molecule sey.

Angenommen dagegen, wir mischten die Salzsäure statt mit schwefelsaurem Kupferoxyd mit schwefelsaurem Silberoxyd in wässeriger Lösung und es träte in dem ersten Augenblick eine ähnliche Theilung der Basen unter die Säuren ein, indem sich die 4 Verbindungen : $SO_4\,H_2$, $SO_4\,Ag_2$, $Cl\,H$ und $Cl\,Ag$ bildeten, so ist klar, dafs die letztere Verbindung wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser sich trennen und aus dem Kreis der Umsetzung, der durch die Löslichkeit veranlafst wurde, ausscheiden mufs. Die drei in Lösung bleibenden Verbindungen setzen aber natürlich den Austausch ihrer Bestandtheile fort und geben Anlafs zur Entstehung neuer Mengen $Cl\,Ag$, so lange, bis alle in der Flüssigkeit enthaltenen Bestandtheile sich zu dieser Verbindung vereinigt haben, während nur ein sehr geringer Theil gelöst in dem Kreis der Umsetzung bleibt.

Um meine Ansicht klarer zu machen, will ich noch ein Beispiel anführen, dessen Beziehung zur Aetherbildung interessant ist. Es ist bekannt, dafs, wenn Kalihydrat in Alkohol gelöst wird, so ist es zum Theil nicht als solches in der Lösung enthalten; denn durch Kohlensäure wird blofs ein Theil als kohlensaures Salz niedergeschlagen, während das übrige ein

Doppelsalz mit dem Aether bildet. Es ist diese Thatsache eine nothwendige Folge meiner Annahme, dafs in einem flüssigen Gemenge von Salzen ein beständiger Austausch der analogen Bestandtheile stattfindet, denn es mufs sich auf diese Art in dem Gemenge der beiden Verbindungen, $\frac{H}{K}$ O und $C_2 \frac{H_5}{H}$ O, eine gewisse Quantität der zwei anderen H_2 O und $C_2 \frac{H_5}{K}$ O in jedem Augenblicke vorfinden, die sich mit der hinzutretenden Kohlensäure verbindet.

So ist der allgemeine Procefs chemischer Zersetzung. Wie sich von selbst versteht, wird eine Verbindung ebensowohl dadurch aus dem Kreis der Zersetzung gezogen, dafs sie unter den Bedingungen des Versuchs gasförmig wird, als dafs sie einen in den Auflösungsmitteln unlöslichen *flüssigen* Körper bildet.

Ich glaube, dafs diese Erklärung in dem zweiten Theile mit derjenigen übereinstimmt, die bereits vor vielen Jahren von Berthollet gegeben wurde, ohne von der atomistischen Hypothese Gebrauch zu machen, auf die sich die meinige gründet. Dieser ausgezeichnete Forscher bezog sich blofs auf die Theilung der Säuren in die Basen, eine Thatsache, die ich aus der Bewegung der Atome abgeleitet habe. Es ist bekannt, dafs die allgemeine Thatsache, auf welche Berthollet seine Ansicht gründete, von vielen jetzigen bedeutenden Chemikern geläugnet wird; ich glaube indefs, dafs die Fälle, die dieselben anführen, blofs scheinbare Ausnahmen von dem Gesetze sind und sich bei näherer Prüfung als neue Bestätigungen der Wahrheit der Auffassung des grofsen Savoyer's erweisen werden — wie ich für den Fall mit Borsäure und Schwefelsäure bereits gezeigt habe.

Die Chemiker haben in den letzten Jahren mit der Anwendung der atomistischen Theorie eine unsichere und, wie ich glaube, unbegründete Hypothese verknüpft, nämlich die, dafs die Atome im Zustande der Ruhe seyen. Ich verwerfe diese

Hypothese und gründe meine Ansichten auf der breiteren Basis der *Bewegung* der Atome.

Ueber das Cinchonin;

von *H. Hlasiwecz.*

Für das „Cinchonin" sind bis jetzt drei Formeln geltend gemacht worden :

Liebig betrachtete es als : $C_{20}\ H_{11}\ NO$.

Später verdoppelte diese Formel Regnault und erhöhte den Wasserstoffgehalt; nach ihm ist es $= C_{40}\ H_{24}\ N_2\ O_2$.

Endlich analysirte es neuerdings Laurent, und fand : $C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2$. — Diese verschiedenen Angaben so ausgezeichneter Analytiker liefsen vermuthen, dafs diese Differenzen in der Verschiedenheit des Cinchonins selbst begründet seyn könnten, und machten eine Wiederholung dieser Arbeit von Interesse.

Aus meinen Versuchen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, geht hervor, dafs bei fractionirten Krystallisationen des käuflichen Cinchonins zwei wesentlich verschiedene Körper erhalten werden, von denen der erste mit allen Eigenschaften des gewöhnlich als solchen beschriebenen Cinchonins begabt ist. Er krystallisirt in mäfsig grofsen, glänzenden Prismen, ist ziemlich löslich in Alkohol, liefert beim Erhitzen Chinolin und sublimirt zum Theil als feine Krystallwolle. In einem Strom von Ammoniak, oder Wasserstoffgas sublimirt, erhält man ausgezeichnete, mehr als zolllange, glänzende Prismen.

Diesen Körper fand ich genau nach der Formel Regnault's $= C_{40}\ H_{24}\ N_2\ O_2$ zusammengesetzt. — Er liefert jedoch ein Platindoppelsalz, in dem $C_2\ H_2$ ausgetreten zu seyn scheinen,

denn nach mehreren übereinstimmenden Analysen besteht dieses aus (C_{38} H_{22} N_2 O_2 . H_2 Cl_2) + (Pt_2 Cl_4); diefs wäre die Zusammensetzung des Laurent'schen Cinchonins.

Endlich kommen mit dieser Formel auch jene sublimirten, nadelförmigen Krystalle überein.

Der zweite erwähnte Körper krystallisirt aus der alkoholischen Mutterlauge des Cinchonins, erscheint in schönen, rhomboidalen, festen Krystallen, die besonders aus Aether, in dem sie sich sehr leicht lösen (was dem Cinchonin nicht zukommt) von sehr beträchtlicher Gröfse und Demantglanz erhalten werden.

Sie werden in der Wärme opak, schmelzen zu einer nach dem Erkalten amorphen Masse und liefern weder für sich, noch bei der Behandlung im Ammoniak- oder Wasserstoffstrom, eine Spur von Krystallen.

Die Analysen dieses Körpers für sich, als auch die seines Platindoppelsalzes ergeben die Formel : C_{20} H_{12} NO_2, das ist das sogenannte *β Chinin*, auf welches zuerst v. Heiningen aufmerksam gemacht hat, der es auch als Bestandtheil des käuflichen Chinoidins nachwies.

Es wäre wohl zweckmäfsiger, dasselbe mit einem bestimmten Namen, als den ich „Cinchotin" vorschlage, zu bezeichnen.

Ferner enthält das käufliche Cinchonin noch nicht unbedeutende Mengen eines braunen, basischen Harzes, welches ich noch nicht näher untersucht habe, das ich aber mit Grund für Chinoidin, die unkrystallisirbare Modification des Chinins halte.

Endlich verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Professors Rochleder eine Sorte schön krystallisirten Cinchonins aus der Fabrik des Herrn Merk in Darmstadt, welches mir bei der Analyse die Formel ergab, die Liebig zuerst aufgestellt hat : C_{20} H_{11} NO.

Es ist aus diesen vorläufigen Versuchen schon ersichtlich, dafs weder die Formel Liebig's, noch die Regnault's, der

neuerdings von Laurent geltend gemachten absolut weichen müssen, indem sie bestimmten Cinchoninsorten wirklich entsprechen.

Zugleich erhellt, dafs eine kleine Beimengung des wahrscheinlich häufig damit vorkommenden Cinchotins hinreichen wird, um diese Formeln mit höherem Kohlenstoffgehalt in die mit dem niedrigeren Laurent's zu verwandeln, wo die theoretischen Differenzen nahe genug an einander liegen. Nämlich :

C_{20}	78,43	C_{40}	77,92	C_{38}	77,55
H_{11}	7,18	H_{24}	7,79	H_{22}	7,48
N	„	N_2	„	N_2	„
O	„	O_2	„	O_2	„

Dazu verlangt das Cinchotin :

C_{20}	74,08
H_{12}	7,44
N	„
O_2	„

Doch selbst wenn diefs nicht der Fall wäre, wird man fernerhin den aufgestellten Formeln entsprechende Körper zu unterscheiden haben, mit deren näherer Charakterisirung ich mich sofort zu beschäftigen gedenke.

Nach weiterer Untersuchung habe ich gefunden, dafs die Formel Regnault's für das Cinchonin, und zwar halbirt, die richtige sey.

Laurent's neueste Formel habe ich nie erhalten können; nach einer Reihe sorgfältiger Analysen erhielt ich immer Zahlen, die nur für die Formel C_{40} H_{24} N_2 O_2 brauchbar waren; endlich habe ich eine Platin-Doppelverbindung dargestellt, die dieselbe aufser Zweifel stellt, und zugleich beweist, dafs die Formel C_{20} H_{12} NO geschrieben werden müsse.

Dafs diese einfachere Formel die richtige sey, scheint sich weiter noch durch die grofse Beständigkeit zu beweisen, die

das Cinchonin zeigt, wenn man versucht, es durch verschiedene Agentien zu oxydiren.

Alle derartigen Versuche waren fruchtlos; ich erhielt stets reines Cinchonin wieder, wie ich es angewendet hatte; dadurch aber habe ich auch, da ich das Product immer zu analysiren für nothwendig hielt, eine Reihe von Zahlen erhalten, die mir jetzt bei der Darlegung der empirischen Formel als Bestätigung dienen können.

Aus den Behandlungen mit Chlor, mit Braunstein und Schwefelsäure, mit übermangansaurem Kali, mit Salpetersäure, mit Chlorphosphor, ferner nach dem Kochen mit saurer Platinchloridlösung, nach dem Gähren mit Emulsin, geht entweder wieder der unveränderte Atomcomplex des Cinchonins hervor, oder man erhält, wie mit Chlor, eine harzartige Masse, aus deren Lösung man mit Ammoniak wieder reines Cinchonin fällen kann.

Ich führe diese Versuche, auf die ich seiner Zeit werde ausführlicher zurückkommen müssen, hier nur dem Namen nach an, um ihnen die folgenden übereinstimmenden Procentgehalte des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu entnehmen :

			gefunden				
		berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.
20	C	77,92	77,78	77,75	78,24	78,15	78,06
12	H	7,79	7,72	7,80	7,73	7,75	7,67
	N	9,09					
	O	5,13					
			VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
		C	78,15	78,15	78,24	78,08	77,57
		H	7,62	7,64	7,73	7,28	7,65.

Fällt man eine Lösung von Cinchonin in salzsäurehaltigem Weingeist mit Platinchlorid, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von lichtgelber, anfangs fast weifser Farbe;

analysirt man diesen Niederschlag, den ich sehr oft bei verschiedenen Gelegenheiten dargestellt habe, so erhält man Zahlen, die fast nur mit der Laurent'schen Formel in Einklang zu bringen sind (d. i. C_{38} H_{22} N_2 O_2), und durch die man verleitet werden könnte, die Existenz derselben zu vertheidigen, oder sie wenigstens in diesen Verbindungen anzunehmen, und vorauszusetzen, dafs bei der Behandlung mit Platinchlorid das Cinchonin C_2 H_2 in irgend einer Form verliert. — Darauf hinausgehende Versuche lehrten mich aber nichts derart, dagegen fand ich, dafs, um ein der Formel C_{20} H_{12} N O entsprechendes Platinsalz zu erhalten, man die erste Fällung des Cinchonins mit Platinchlorid von Neuem in Wasser auflösen müsse (was erst nach sehr langem Kochen möglich wird) — worauf beim Erkalten zuerst ein weifslicher, pulvriger Niederschlag herausfällt, nach längerem Stehen aber sich ein dunkelorangegelbes, sehr schön krystallisirtes Platinsalz ausscheidet, welches folgende Zusammensetzung hat :

	berechnet	gefunden	
20 C	33,3	33,1	„
12 H	3,3	3,6	„
N	„	„	„
O	„	„	„
HCl	„	„	„
Pt	27,36	27,38	27,34
2 Cl	„	„	„

Atomgewicht = 360 gefunden = 359.

Ich habe dieses Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Alkaloid wieder daraus abgeschieden, und nach einigem Umkrystallisiren bei der Analyse erhalten :

	berechnet	gefunden
C_{20}	77,92	77,83
H_{12}	7,79	7,65
N	„	„
O	„	„

was die Richtigkeit dieser Angabe wohl bestätigen wird.

Die Cinchoninsorten des Handels sind, wie ich mich neuerdings überzeugt habe, sehr unverläfsliche Präparate.

Aufser jenem, das ich mit Cinchotin gemischt fand, habe ich in einer folgenden Sendung ein schön weifses, krystallisirtes, nur ein wenig mit einem amorphen Pulver gemischtes Präparat erhalten, welches bei der Analyse

	I.	II.
C	67,04	67,11
H	7,42	7,58

ergab, also von auffallend geringerem Kohlenstoffgehalt war. — Ich habe es in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen aus Weingeist umkrystallisirt, und es dann nach der Formel C_{20} H_{12} NO zusammengesetzt gefunden. — Es wird die Richtigkeit der Angaben Laurent's nicht im Geringsten verdächtigen, wenn ich nach diesen Erfahrungen die Vermuthung ausspreche, seine Formel basire sich vielleicht auf ein Cinchonin, das möglicher Weise eine geringe Menge Cinchotin enthalten hat, dessen Kohlenstoff um 4 pC. geringer ist, und wovon daher sehr wenig hinreichen wird, die Formel kohlenstoffärmer zu machen.

Es wird, bevor die Arbeit über das Cinchonin ganz geschlossen ist, jetzt noch am Orte seyn, eine Formel zu entwickeln, die von den durch die genannten Analytiker aufgestellten in etwas abweicht, meinen Analysen jedoch eigentlich zukommt. Wenn ich mich, wie oben erwähnt, für die Regnault'sche entschied, so geschah es nur, weil auch meine Resultate dieser am nächsten stehen; berechnet man zu

ihnen aber die Formel : C_{40} H_{23} N_2 O_2, so lauten die Zahlen hierzu :

C	78,18
H	7,49
N	9,12
O	5,21
	100,00,

wonach die geringen Differenzen ganz durch die unvermeidlichen Fehlerquellen organischer Analysen erklärt sind, bei denen der Kohlenstoffgehalt meist etwas zu niedrig, der Wasserstoff hingegen zu hoch gefunden wird.

Dem entsprechend ist dann auch das Platindoppelsalz :

	berechnet	gefunden	
C_{40}	33,38	33,1	
H_{25}	3,48	3,6	
N_2	"	"	
O_2	"	"	
Cl_6	"	"	
Pt_2	27,42	27,38	27,34

$$= (C_{40} H_{23} N_2 O_2) + (Cl_2 H_2) + (Pt_2 Cl_4).$$

Dafs in dieser Formel auf 1 Cinchonin 2 Platinchlorid kommen, kann dadurch erklärt werden, dafs das Salz überhaupt erst bei Zusatz von Salzsäure gebildet wird.

Es wird mein nächstes Bemühen seyn, hierüber ganz Entscheidendes zu ermitteln.

Von weiterem hohen Interesse wird aber dann noch das Studium der Zersetzungsproducte des Cinchonins seyn, in dem vorläufig auch noch viele Angaben schwankend sind.

Abgesehen, dafs es dann vielleicht nach Art der schönen Untersuchungen des Herrn Prof. Rochleder über das Caffëin gelingen wird, über die eigentliche Constitution dieses Alkaloid's einiges Licht zu erhalten, so wird es dann noch aufserdem die Aufgabe seyn, von der von demselben begonnenen Reihe von

Arbeiten über den chemischen Zusammenhang ganzer Pflanzenklassen, auch den, in jeder Beziehung wichtigen Chinchonin und Chinin (auf welches letztere auch sich dann die Arbeit erstrecken müfste), den diesen gebührenden Platz unter den Stoffen aus der Familie der Rubiaceen anzuführen.

Ueber die Diffusion von Flüssigkeiten;
von *Th. Graham**).

Eine jede salzartige oder überhaupt lösliche Substanz, einmal in flüssigen oder aufgelösten Zustand gebracht, verbreitet sich offenbar durch die ganze Masse des Lösungsmittels gleichmäfsig in Folge eines von selbst vor sich gehenden Processes.

*) Die obige Untersuchung von Hrn. Prof. Graham gibt Aufschlufs über die Existenz einer neuen Ursache, oder einer neuen Eigenschaft ungleichartiger Körper, welche auf das Spiel der Verwandtschaft in der chemischen Verbindung einen bestimmten Einflufs äufsert; dafs der Salzgehalt einer Salzlösung, welche mit reinem Wasser geschichtet ist, von unten nach der Oberfläche des Wassers hin sich allmälig gleichförmig verbreitet, ist eine bekannte Thatsache, dafs aber die Fähigkeit dieser Verbreitung bei verschiedenen Körpern sehr ungleich ist, und für jeden ein ihm eigenes Diffusionsgesetz besteht, dafs in Folge dieser Ungleichheit, das auf einer gemischten Salzlösung schwimmende Wasser die gemischten Salze in einem andern Verhältnifs empfängt, als wie sie in den unteren Schichten enthalten sind, dafs Alaun unter denselben Umständen in Folge des ungleichen Diffusionsvermögens seiner Bestandtheile zersetzt wird, dafs eine Lösung von schwefelsaurem Kali in Kalkwasser durch dieselbe Ursache in Kalihydrat und schwefelsauren Kalk zerlegt wird, alles diefs sind so merkwürdige und unerwartete Resultate, dafs sie zu den wichtigsten Bereicherungen gerechnet werden müssen, welche der Wissenschaft in der neuesten Zeit zugewachsen sind.

d. Red.

Man hat oft die Frage aufgeworfen, ob dieser Vorgang von derselben Natur sey, wie die Diffusion der Gase; aber es scheint keine befriedigende Antwort erhalten worden zu seyn. Der Grund hiervon, glaube ich, liegt darin, dafs der Gegenstand hauptsächlich in den Versuchen über Endosmose studirt wurde, bei welchen der Vorgang der Diffusion ein sehr zusammengesetzter ist und durch das Aufsaugungsvermögen der Membran, welches sich für jede lösliche Substanz ändert und in keiner Beziehung zu der Diffusion derselben in Wasser steht, bedeutend getrübt wird. Es war daher auch nicht die Diffusion des Salzes, sondern vielmehr die Diffusion der Lösung, die gewöhnlich in Betracht gezogen wurde. Wenn die Flüssigkeiten ein Diffusionsvermögen wie die Gase besäfsen, so liefse sich erwarten, dafs uns dieselbe ein Mittel böte, ungleich diffusibele Substanzen von einander zu trennen und selbst Verbindungen derselben zu zersetzen. Es wäre ferner wahrscheinlich, dafs uns das Studium dieses Vorganges, da derselbe rein physikalischer Natur ist und eine nothwendige Folge von der Dichtigkeit der Körper und deren Anzeiger ist, eine der Molekulartheorie neue Dichtigkeitsscale für gelöste Substanzen liefern würde, ähnlich, wie wir sie für die Dichtigkeit der Dämpfe besitzen.

Gay-Lussac gründete auf die Analogie, die er zwischen der Mischung von Gasen und der von Flüssigkeiten voraussetzte, seine interessante Erklärung der Kälteerzeugung bei der Verdünnung von gewissen Salzlösungen, indem er annahm, dafs die Salztheilchen sich in der Flüssigkeit gerade so ausdehnten, wie ein zusammengeprefstes Gas, welches man in einen weiteren Raum sich ausdehnen läfst.

Die Erscheinungen der Löslichkeit von Körpern in Flüssigkeiten werden von diesem scharfsinnigen Forscher zu gleicher Zeit als durchaus verschieden von denen der chemischen Verwandtschaft betrachtet; er hält sie für das Resultat einer phy-

sikalischen oder mechanischen Anziehung. In der That, diese beiden Anziehungen sind von ganz verschiedener Art. Während die chemische Verbindung ganz allgemein von dem *Freiwerden* von Wärme begleitet ist, wird bei Lösungen ebenso ausnahmsfrei die *Bindung* von Wärme beobachtet. Während die Substanzen, die sich chemisch verbinden, einander entgegengesetzt in Eigenschaften und Zusammensetzung sind, gleichen die löslichen Substanzen hierin ihren Lösungsmitteln, oder sind ihnen darin ähnlich.

Bei der Betrachtung der Löslichkeit ist in der Regel die Aufmerksamkeit gänzlich der Menge des gelösten Salzes zugewendet. Es ist indefs nöthig, hierbei einen anderen Punkt genau ins Auge zu fassen; diefs ist der Grad von Kraft, mit welcher das Salz in Lösung gehalten wird, oder die Stärke der Anziehung des Lösungsmittels, ohne alle Rücksicht auf die gelöste Menge. In den beiden wasserhaltigen Salzen, dem krystallisirten pyrophosphorsauren und schwefelsauren Natron, sehen wir dieselben 10 Aequivalente Wasser mit den Bestandtheilen des Salzes vereinigt, aber offenbar mit verschiedener Kraft gebunden: während das eine Salz mit Leichtigkeit an der Luft verwittert, ist das andere vollkommen luftbeständig.

Ebenso kann in den Lösungen von zwei Salzen, die in Betreff der Quantität ganz gleiche Löslichkeit besitzen, die Stärke der Anziehung zwischen Salz und Wasser sehr verschieden seyn, wie solches die grofse, aber höchst schwache Löslichkeit von Körpern wie Jodamylon und indigschwefelsaures Kali zeigt, verglichen mit der Löslichkeit von Salzsäure oder essigsaurem Kali, welche letztere beiden Salze die vorhergehenden aus ihren Lösungen abzuscheiden vermögen. Es beweist diefs ferner die verschiedene Wirkung von Thierkohle im Ausfällen von gleich löslichen Salzen aus ihren Lösungen, so wie die verschieden grofse Erhöhung des Siedpunkts von

Flüssigkeiten durch Auflösen von gleich großen Mengen verschiedener Salze.

Neben einer Unterscheidung zwischen geringer und großer Löslichkeit muß deßhalb auch die zwischen schwacher und starker Löslichkeit gemacht werden.

Die verschiedene Stärke der lösenden Kraft ist besonders in Betracht gezogen worden, weil die Frage entstehen kann, wie weit diese Stärke von dem verschiedenen Diffusionsvermögen abhängig ist, und ob nicht vielleicht in der That die Schnelligkeit der Diffusion ein Maaßstab für die fragliche Kraft ist.

Ich habe bloß noch vorauszuschicken, daß man von der physikalischen Ursache, die die Diffusion von Gasen bewirkt zwei Vorstellungsweisen haben kann, die gleich haltbar sind, indem beide vollkommen hinreichen, die Erscheinungen zu erklären.

Nach der einen Theorie, der von Dalton, steht das Diffusionsvermögen in unmittelbarer Beziehung zur Elasticität. Dieselbe Fliehkraft oder gegenseitige Abstoßung der einzelnen Theilchen, die ein Gas in einen luftleeren Raum treibt, bringt, wie nach jener Theorie vermuthet wird, das Gas zwischen und durch die Theilchen eines anderen Gases.

Von der andern Theorie wird die Existenz einer Anziehung der einzelnen Theilchen eines Gases zu den Theilchen aller übrigen Gase angenommen. Diese Anziehung bei der Mischung von zwei Gasen verursacht nicht die geringste Raumveränderung, weil es eine Anziehung ist, die an der Oberfläche der Gasmolekule ihren Sitz hat. Sie ist für alle Gase von derselben Stärke, da ihr Effect in Hervorbringung von Mischungen, von dem Gewicht der Gasmolekule abhängig ist, die fort bewegt werden müssen; die Schnelligkeit der Diffusion eines Gases kommt nach dieser, wie nach der anderen Hypothese in dieselbe Beziehung zu seinem spec. Gewicht.

Die Annahme einer Oberflächenanziehung der Molekule erinnert an die Oberflächenanziehung von Flüssigkeiten, die nothwendig gefunden wurde, um sich von der Erhebung von Flüssigkeiten in Röhren und anderen Erscheinungen von Capillaranziehung Rechenschaft zu geben.

Ein Vorversuch für das Studium der Diffusion von Flüssigkeiten wurde mit einem Körper gemacht, mit dessen Diffusion als Gas wir bereits wohl bekannt sind, nämlich mit einer Lösung von Kohlensäure in Wasser.

Zwei Stöpselgläser von ½ Pfund Gehalt und 1,2 Zoll weiter Oeffnung wurden an der Halsmündung grad abgeschliffen, so dafs sie gut aufeinander pafsten. Das eine Glas wurde bis zum Anfang des Halses mit kohlensaurem Wasser gefüllt, und der übrige Theil des Halses mit der Vorsicht mit destillirtem Wasser nachgefüllt, dafs die untere Flüssigkeit möglichst wenig bewegt wurde. Mit Hülfe eines Glasplättchen wurde hierauf das mit Wasser gefüllte zweite Glas umgekehrt auf das erste geschoben. Es wurde erwartet, dafs die Kohlensäure nach einer gewissen Zeit gleichmäfsig durch die beiden Flaschen verbreitet seyn würde.

Nach 48 Stunden wurde das obere Glas von dem unteren auf eine Glasplatte geschoben, und die Menge von Kohlensäure in den beiden Gefäfsen als kohlensaurer Baryt bestimmt. Die Kohlensäuremenge in dem oberen verhielt sich zu der im unteren wie 1,18 zu 12,80, ungefähr wie 1 : 11, statt gleich zu seyn, was unzweifelhaft das Endresultat der Diffusion seyn würde, wenn man ihr Zeit genug liefse.

In einem zweiten Versuch mit schwächerer Kohlensäurelösung wurde nach 5 Tagen das Gas folgendermafsen vertheilt gefunden :

In dem oberen Gefäfs	1,63	1
In dem unteren „	8,44	5,1.

In anderen Versuchen, bei welchen in dem oberen Gefäfs

statt reines Wasser eine Lösung von Stickoxydgas in Wasser war, wurde beobachtet, dafs die Kohlensäure in die obere Flüssigkeit eben so ungehindert diffundirte, wie bei einem vergleichenden Versuch in reines Wasser. In dem Versuch mit Stickoxydgas war das Verhältnifs wie 1 : 0,12, in dem mit Wasser wie 1 : 0,10.

Als in die Hälse der beiden Gläser ein mit destillirtem Wasser getränkter Schwamm gesteckt wurde, ging die Diffusion der Kohlensäure ebenfalls mit geringer Aenderung in der Schnelligkeit oder in dem Resultat vor sich, wenn in das obere Gefäfs Stickoxydgas gebracht wurde. Auf 1 Theil Kohlensäure in dem unteren Gefäfs, wurde bei Anwendung von reinem Wasser 0,231, bei Wasser, das $\frac{1}{4}$ seines Volums Stickoxydgas enthielt, 0,229 Kohlensäure in dem oberen Gefäfs gefunden.

Es zeigte sich denn, dafs die flüssige Diffusion der Kohlensäure im Verhältnifs zu seiner gasförmigen ein langsamer Procefs ist; die Dauer ist verschieden, wie von Tagen und Minuten.

Die vorhergehenden Versuche zeigen ferner, dafs die Diffusion von flüssiger Kohlensäure mit unverminderter Kraft in Wasser vor sich geht, das bereits mit dem der Kohlensäure von allen Gasen am ähnlichsten Stickoxydgas gesättigt ist. Die Diffusion der flüssigen Kohlensäure scheint durch das flüssige Stickoxyd nicht mehr behindert zu werden, als die Diffusion der gasförmigen Kohlensäure durch Stickoxydgas.

Das Hauptintresse unserer Beobachtungen indefs gewährt die practische Lösung der Frage, ob bei den Versuchen über die Diffusion von Flüssigkeiten von Aufsen kommende Ursachen der Störung oder Mischung von zwei in freier Verbindung stehenden Flüssigkeiten vermieden werden kann. Es hat sich gezeigt, dafs bei einiger Vorsicht eine zufällige Mischung wenig zu befürchten ist. Ein Mehr des spec. Gewichts von $\frac{1}{1000}$ in der unteren Flüssigkeit wurde hinlänglich gefunden, jeden

beträchtlichen Ortswechsel, den Ausdehnung durch Wärme, zufällige Erschütterungen u. s. w. verursachen könnten, für die Dauer von mehreren Tagen zu verhindern.

Eine andere früh gestellte Frage war, wie weit die Diffusion von verschiedenen Salzen sich nach ihrem spec. Gewichte ändert.

Es wurden Lösungen von 8 Säuren und Salzen von dem spec. Gewicht 1,200 bereitet und in folgender Weise mit Wasser in Diffusion gesetzt.

Zur Aufnahme der Lösungen bediente ich mich 18—20 Sechsunzengläser. Diese Gläser, die ich als Solutionsgläser bezeichnen will, waren aus einer großsen Menge ausgewählt und alle von derselben Gröfse und Form mit einer 1,175 Zoll weiten Oeffnung, die, eben so wie der Boden, eben abgeschliffen war.

Der Versuch wurde in der Weise angestellt, dafs das Glas zunächst bis zum Anfang des Halses, oder vielmehr bis auf eine constante Entfernung, 0,6 Zoll von der abgeschliffenen Oeffnung mit der Lösung gefüllt wurde. Alsdann wurde eine kleine, vorher in Wasser getauchte Korkscheibe, die mit einem nach oben gerichteten hölzernen Stielchen versehen war, auf die Lösung gelegt und hierauf der übrige Theil des Halses mit Hülfe eines spitzen Schwammes mit reinem Wasser so aufgefüllt, dafs der am Schwamm hängende Tropfen das Stielchen berührte und durch leichtes Drücken möglichst leise hinabflofs. Der andere Theil des Apparates, »das Wassergefäfs«, war ein glatter Cylinder, dessen innere Bodenfläche flach oder schwach concav war, um dem Solutionsglas einen festen Stand zu gewähren.

Das Solutionsglas, blofs mit der Lösung, wurde zunächst in das theilweise gefüllte Wassergefäfs gestellt und dann in oben beschriebener Weise der Hals des Solutionsglases mit destillirtem Wasser aufgefüllt. Zuletzt wurde dasselbe gänzlich bis zur

Höhe von 1 Zoll über seine Oeffnung mit Wasser bedeckt, wozu ungefähr 30 Unzen erforderlich waren.

Die Salzlösung in der Diffusionszelle steht auf diese Weise mit ungefähr dem 5fachen seines Gewichts reinem Wasser in freier Verbindung, das sie zur Diffusion bestimmt. Eine Modification des beschriebenen Verfahrens bestand darin, dafs an der Stelle obiger Solutionsgläser in Formen gegossene Gläser genommen wurden. Dieselben fafsten 4 Unzen oder genauer 2080 Grains, und waren auf eine gleichmäfsige Höhe von 3,8 Zoll abgeschliffen. Der Hals hatte 1,25 Zoll Durchmesser und 0,5 Zoll Tiefe oder Länge. Das Glas wurde bis zum Beginn des Halses mit der Lösung gefüllt. Das Solutionsglas und das Wassergefäfs bilden zusammen eine Diffusionszelle.

Die Diffusion wurde in den folgenden Versuchen nach 27 Tagen auf die Weise unterbrochen, dafs das Solutionsglas mit einer Glasplatte verschlossen aus dem Wassergefäfs herausgenommen wurde. Die in das Wassergefäfs übergegangene Menge von Salz oder Säure — das Diffusionsproduct, wie es genannt werden mag — wurde, wenn es Salz war, zur Trockne verdampft, wenn Säure, mittelst einer alkalinischen Normallösung durch Titrition bestimmt. Die diffundirten Mengen von Säure sind zur besseren Vergleichung als Hydrate angegeben.

	Gehalt d. Lösung auf 100 Theile Wasser	Siedpunkt	Diffusionsproduct	
			In Grains	Verhältnifs
Chlornatrium	34,21	125,2°	269,80	100
Salpetersäure	37,93	126,0°	581,20	215,42
Schwefelsäure . . .	29,03	123,8°	455,10	168,68
Chlorkalium	34,86	122,7°	320,30	118,71
Doppeltschwefels. Kali .	31,85	120°	319,00	118,23
Salpetersaures Natron .	32,42	122,2°	260,20	96,44
Schwefelsaure Magnesia	22,38	118,8°	95,87	35,53
Schwefels. Kupferoxyd .	21,56	118,5°	77,47	28,71

Man sieht, dafs die Diffusion aus Lösungen von demselben spec. Gewicht nicht gleich, sondern sehr verschieden ist; sie schwankt von 1 bis 0,1333.

Die Resultate sprechen für das Bestehen einer Beziehung zwischen grofser oder rascher Diffusibilität und einem hohen Siedpunkt. Es ist anzunehmen, dafs die letztere Eigenschaft einen hohen Grad der Anziehung zwischen dem Salz und dem Wasser anzeigt.

I. Das Wesen der flüssigen Diffusion.

Diffusion von Chlornatrium.

Das Wesen der Diffusion von Flüssigkeiten wurde zunächst genauer am Chlornatrium studirt.

Die erste Frage, die ich mir stellte, war, ob Kochsalzlösungen von verschiedenem Gehalt entsprechende Mengen von diffundirtem Salz liefern?

Es wurden Kochsalzlösungen bereitet von 100 Theilen Wasser auf 1, 2, 3 und 4 Theile Salz.

Die Diffusion sämmtlicher Lösungen wurde gleich lange, 8 Tage hindurch, bei einer mittleren Temperatur von 11,4° C. fortgeführt.

Verhältnifs von Salz auf 100 Theile Wasser in der Diffusionsflüssigkeit	Diffusionsproduct	
	In Grains	Verhältnifszahl
1	2,78	1
2	5,54	1,99
3	8,37	3,01
4	11,11	4,00.

Die diffundirten Mengen scheinen hiernach (für dieses Salz) sehr nahe in gradem Verhältnifs zu der in der Diffusionsflüssigkeit enthaltenen Salzmenge zu stehen. Das spec. Gewicht der 1, 2, 3 und 4 Theile Chlornatrium enthaltenden Lösungen war bei 15°,5 1,0067, 1,0142, 1,0213, 1,0285. Die Zunahme des spec. Gewichts entspricht sehr nahe dem Verhältnifs des gelösten

Chlornatriums. Eine grofse Annäherung zu dieser directen Beziehung bemerkt man in der That bei den meisten Salzen, wenn dieselben in nicht gröfserem Verhältnifs als 4 oder 5 Theile auf 100 gelöst werden.

Die in vorstehenden Versuchen erhaltenen Zahlen geben einen günstigen Maafsstab für die Genauigkeit der angewandten Untersuchungsmethode ab. Die Abweichung von dem berechneten Resultat beträgt nicht über 1 pC.

Ist die diffundirte Salzmenge von der Temperatur abhängig?

Es wurde die Diffusion derselben Kochsalzlösungen bei zwei verschiedenen Temperaturen wiederholt, nämlich bei 4,2° und 19,4° C. Die eine dieser Temperaturen ist höher, die andere niedriger als in dem vorhergehenden Versuch. Zur Hervorbringung der niedrigeren Temperatur mufsten künstliche Mittel angewandt werden. Ich bediente mich eines verschlossenen Kastens mit doppelten Wänden, auf dessen Boden Stücke Eis lagen und stellte die Apparate auf einer Bank über demselben auf. Das Wasser und die Salzlösung wurden beides für sich 24 Stunden in dem Kasten abgekühlt, ehe der Versuch begonnen wurde. Es zeigte sich, dafs man die Temperatur 8 Tage lang mit Leichtigkeit innerhalb 1—1°,5 constant erhalten konnte; indessen blieb es zweifelhaft, ob die Temperatur innerhalb dieser Gränzen in allen Gefäfsen constant dieselbe war; die Resultate, die ich bei der künstlich erzeugten Temperatur erhielt, waren stets viel weniger genau und übereinstimmend, als die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen.

Salzgehalt der Diffusionslösung auf 100 Theile Wasser	Diffusionsproduct	
	In Grains	Verhältnifszahl
1 bei 4,2° C.	2,63	1
2 „ „ „	5,27	2,00
3 „ „ „	7,69	2,92
4 „ „ „	10,00	3,80
1 bei 19,4° C.	3,50	1
2 „ „ „	6,89	1,97
3 „ „ „	9,90	2,83
4 „ „ „	13,60	3,89.

Das Verhältnifs vom Salzgehalt der Lösung zu der durch Diffusion ausgeführten Menge ist auch hier, bei den verschiedenen Temperaturen, das oben beobachtete. Die Abweichungen sind in der That kaum gröfser, als sie durch Beobachtungsfehler verursacht werden.

Die Diffusion nimmt augenscheinlich mit der Temperatur zu und zwar, so viel sich aus drei Beobachtungen entnehmen läfst, in directem Verhältnifs zur Temperatur. Das Diffusionsproduct von der 4procentigen Lösung wächst von 10 Grs. auf 13,60 bei einer Erhöhung der Temperatur um 15°,2, oder etwas mehr, als um ein Drittel. Vorausgesetzt, dafs dasselbe Verhältnifs fortginge, so würde das Diffusionsvermögen des Chlornatriums bei einer Erhöhung der Temperatur um 49—50° das Doppelte seyn.

Der Fortschritt der Diffusion vom Chlornatrium wurde ferner auf die Weise studirt, dafs ich die Operation nach verschiedenen Zeitabschnitten von 2, 4, 6 oder 8 Tagen unterbrach. Die angewandte Lösung enthielt 4 Theile Salz auf 100 Theile Wasser. Für jeden Zeitabschnitt wurden zwei Sechsunzengläser zu gleicher Zeit diffundirt. Die angegebene Temperatur ist das Mittel von täglichen Beobachtungen. Die tägliche Schwankung betrug nicht mehr als ein bis zwei Zehntel eines Centigrades.

In zwei Tagen, bei 17°,6, diffundirte 4,04 und 3,86 Grs., im Mittel 3,95 Grs.

In vier Tagen, bei 17°,6, diffundirte 6,78 und 7,12, im Mittel 6,95 Grs.

In sechs Tagen, bei 17°,7, diffundirte 10,02 und 9,70, im Mittel 9,86 Grs.

In acht Tagen, bei 17°,8, diffundirte 13,00 und 13,25, im Mittel 13,12 Grs.

Die in den ersten zwei Tagen diffundirte Menge ist durch die ersten Versuche direct gegeben. Die Diffusionsmenge für die drei folgenden Zeitabschnitte von zwei Tagen wird durch Subtraction der den vorhergehenden Tagen entsprechenden Menge erhalten.

Es diffundirte:

in	den	ersten	zwei	Tagen	3,95	Grs.
»	»	zweiten	»	»	3,00	»
»	»	dritten	»	»	2,91	»
»	»	vierten	»	»	3,26	»

Die Diffusion scheint demnach sehr gleichmäfsig fortzuschreiten, wenn man die in den ersten zwei Tagen diffundirte Menge ausnimmt. Jede der 4 Flaschen enthielt anfangs 108 Grs. Salz, wovon in 8 Tagen im Maximum 13,22 Grs., also ungefähr der achte Theil, diffundirten.

Die Diffusion mufs indefs nothwendiger Weise in fallender Progression abnehmen; sie mufs im Anfang am raschesten seyn und zuletzt fast Null werden.

Alle nachfolgenden Versuche sind defshalb, wie die eben beschriebenen, mit grofsen Mengen von Lösung und in kurzen Zeitabschnitten von 7 bis 8 Tagen gemacht, so dafs die Abnahme der Diffusion während der Operation nur gering war. Die Wassermenge in dem Wasserbehälter war verhältnifsmäfsig so bedeutend, dafs die Diffusion beinahe in unbegränzter Atmosphäre vor sich ging.

Diffusion von verschiedenen Salzen und anderen Substanzen.

Nach diesen Resultaten in Betreff des Einflusses der Temperatur und des Salzgehalts auf die Diffusionsmenge, wurde zunächst eine Prüfung des relativen Diffusionsvermögens von verschiedenen Salzen und anderen Substanzen unternommen. Die Resultate dieser ersten Uebersicht werde ich so kurz als möglich angeben, indem ich diese, so wie die der vorhergehenden Versuche, als vorläufige betrachte. Die Versuche wurden alle in der oben beschriebenen Weise gemacht. Die Temperatur schwankte bei den folgenden Versuchen zwischen 15,5° bis 17° C.; die Versuchsdauer war 8 Tage. Die angewandten Salzlösungen enthielten stets auf 100 Theile Wasser 20 Theile wasserfreies Salz.

Namen des Salzes	Spec. Gewicht der Lösung bei 15,5° C.	Diffundirte Menge von wasserfreiem Salz	
		In Grains	Mittel
Chlornatrium	1,1265	58,5	"
Chlornatrium	1,1265	58,87	58,68
Schwefelsaure Magnesia . . .	1,185	27,42	27,42
Salpetersaures Natron	1,120	52,1	"
Salpetersaures Natron . . .	1,120	51,02	51,56
Schwefelsäurehydrat	1,108	68,79	"
Schwefelsäurehydrat	1,108	69,86	69,32
Rohrzucker	1,070	26,74	26,74
Geschmolzener Rohrzucker . .	1,066	26,21	26,21
Stärkezucker	1,061	26,94	26,94
Syrup von Rohrzucker . . .	1,069	32,55	32,55
Gummi arabicum	1,060	13,24	13,24
Albumin	1,053	3,08	3,08

In anderen Versuchen, die bei einer Temperatur von 9° C. gemacht wurden, erhielt ich folgende Verhältnifszahlen: Chlornatrium 100; Kalihydrat 151,93; Ammoniak von 10 pC., das zur Erhöhung des spec. Gewichts mit Chlornatrium gesättigt worden war, 70; Alkohol, ebenfalls mit Chlornatrium gesättigt, 75,74; Chlorcalcium 71,23; essigsaures Bleioxyd 45,46.

Wo in der Tabelle zwei Versuche von demselben Salz angeführt sind, bemerkt man, daſs sie auf $\frac{1}{10}$ übereinstimmen; dieſs mag als die Fehlergränze in den vorliegenden Versuchen betrachtet werden.

Es ist bemerkenswerth, daſs die spec. leichtesten und schwersten Lösungen, wie die von Zucker und schwefelsaurer Magnesia, sich in ihrem Diffusionsvermögen sehr nahe kommen. Betrachtet man dagegen zwei Substanzen von ähnlicher Constitution, wie Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia, so zeigt sich dasjenige Salz am diffusibelsten, dessen Lösung das geringere spec. Gewicht hat. Das auffallendste Resultat indeſs ist die Diffusion des Albumins, welche, mit der der Salze verglichen, unverhältniſsmäſsig gering ist. Die in obigen Versuchen angewandte Lösung war Hühnereiweiſs, das ohne alle Verdünnung durch Calico gedrückt worden war, um es von der darin enthaltenen fadenförmigen Masse zu befreien. Da dieselbe bei einem spec. Gewicht von 1,041 nur 14,69 Theile trockne Substanz auf 100 Theile Wasser enthielt, so ist das Diffusionsproduct in obiger Tafel, um es mit den übrigen Resultaten vergleichbar zu machen, entsprechend einem Gehalt von 20 Theilen auf 100 Wasser erhöht worden. Das Eiweiſs ist in seinem natürlichen, alkalischen Zustand am wenigsten diffusibel; wird es mit Essigsäure neutralisirt, so erfolgt eine geringe Fällung und das Filtrat zeigt nun ein deutlich gröſseres Diffusionsvermögen. Chlornatrium ist nach der Tafel zwanzigmal diffusibler als Albumin; der Unterschied ist indeſs in der Wirklichkeit noch viel gröſser, indem die Hälfte der aus dem Albumin diffundirten Menge aus anorganischen Salzen bestand. Der Versuch scheint eine empfindliche Methode zur annähernden Analyse, namentlich von thierischen Flüssigkeiten zu versprechen. Die Bedeutung dieses geringen Diffusionsvermögens für die albuminösen Bestandtheile in den Blutgefäſsen liegt auf der Hand.

Aehnliche Resultate, wie die angeführten, wurden mit Hühnereiweifs erhalten, das vorher mit 1 oder 2 Volumen Wasser gut geschlagen worden war. Die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte und mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung enthielt 7½ Theile trockne Substanz auf 100 Wasser. Dieselbe gab, nach einer 7tägigen Diffusion aus 2 Vierunzengläsern von 1,25'' Oeffnung, bei einer mittleren Temperatur von 6°,1, 1,73 und 1,48 Grs. Diffusionsproduct. Beim Abdampfen des letzteren bildeten sich eine Menge von Kochsalzkrystallen. Die ganze auf diese Weise aus 2 Diffusionszellen erhaltene Masse bestand aus:

Gerinnbarem Eiweifs	0,94 Grs.
Lösliche Salze . .	2,27 »
	3,21 Grs.

Das Diffusionsproduct derselben Eiweifslösung ohne Zusatz von Essigsäure ergab sich, bei sonst gleichen Verhältnissen, zu:

Gerinnbares Eiweifs	0,63 Grs.
Lösliche Salze . .	1,98 »
	2,61 Grs.

Das Diffusionsproduct einer gleichconcentrirten Kochsalzlösung (7½ auf 100) bei denselben Gefäfsen und gleicher Zeit und Temperatur würde ungefähr 30 Grs. Salz betragen haben. Es mufs noch bemerkt werden, dafs 5,53 Grs. von dem aus Albumin erhaltenen eingeäscherten Diffusionsproduct 1,32 Grs. = 23,9 pC. Kali enthielten, welches grofse Verhältnifs zeigt, dafs Kalisalze leichter aus Albumin diffundiren, als Natronsalze.

Das Albumin verringert das Diffusionsvermögen von Salzen nicht, wenn es mit denselben vermischt wird, obgleich es seine schleimige Beschaffenheit behält. Lösungen von Chlornatrium, Harnstoff und Zucker, 5 Theile Substanz auf 100 Theile Wasser, diffundirten aus einem Gemisch mit unverdünntem Eiweifs mit derselben Schnelligkeit, wie aus einem gleichen Volum reinem

Wasser. Harnstoff zeigte hierbei ein fast eben so grofses Diffusionsvermögen als Chlornatrium.

In den folgenden, bei zwei verschiedenen Temperaturgraden ausgeführten Versuchsreihen wurden Salzlösungen von 1 Theil wasserfreiem Salz auf 10 Theile Wasser genommen.

Namen der Salze	Spec. Gew. bei 15,5° C.	Diffusionsproduct in Grains			
		bei 3° C.	Mittel	bei 15°,3 C.	Mittel
Chlornatrium . .	1,0668	22,21; 22,74	22,47	32,2; 32,3	32,25
Salpeters. Natron .	1,0622	22,53; 23,05	22,79	30,7	—
Chlorkalium . .	1,0596	—	—	40,15	—
Chlorammonium .	1,0280	31,14	—	40,20	—
Salpeters. Kali . .	1,0589	28,84; 28,56	28,70	35,1; 36,0	35,55
Salpeters. Ammon.	1,0382	29,19	—	35,3	—
Jodkalium . . .	1,0673	28,10	—	37,0	—
Chlorbarium . .	1,0858	21,42	—	27,0	—
Schwefelsäurehydr.	1,0576	28,60; 31,11	29,85	36,53; 37,18	36,85
Schwefels. Magnesia	1,0965	13,03; 13,11	13,07	15,3; 15,6	15,45
Schwefels. Zinkoxyd	1,0984	11,87; 13,33	12,60	15,6; 16,0	15,80

Das beinahe gleich grofse Diffusionsvermögen von gewissen isomorphen Salzen ist bei beiden Temperaturen überraschend. Chlorkalium und Chlorammonium gaben, nach der zweiten Versuchsreihe, beziehungsweise 40,15 und 40,20 Grs.; salpetersaures Kali und salpetersaures Ammoniak 28,70 nnd 29,19 Grs. in der ersten und 35,55 und 35,3 in der zweiten Versuchsreihe; schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Zinkoxyd 13,07 und 12,60 in der ersten, 15,45 und 15,8 Grs. in der zweiten Reihe. Die beobachtete Beziehung ist um so merkwürdiger, als *gleiche Gewichte* des Salzes diffundirt sind und nicht *äquivalente Mengen*. Diese Gleichheit des Diffusionsvermögens zeigt sich bei den Kali- und Ammoniaksalzen trotz der so grofsen Verschiedenheit im spec. Gewicht ihrer Lösungen. Indessen scheint doch das Diffusionsvermögen in einiger, aber nicht einfacher, Beziehung zu dem spec. Gewicht der Salzlösungen zu stehen. Schwefelsaure Magnesia, deren Lösung

die spec. schwerste ist, diffundirt am langsamsten; ebenso sind die im Allgemeinen spec. schwereren Lösungen der Natronsalze weniger diffusibel, als die entsprechenden Kalisalze. Unabhängig ist das Diffusionsvermögen von gleicher Löslichkeit; man findet in dieser Beziehung keine Annäherung zur Gleichheit.

Es wurden hierauf vergleichende Versuche mit verschiedenen Säuren gemacht. Sie wurden aus denselben Sechsunzengläsern 8 Tage lang diffundirt. Die angewandten Lösungen enthielten 4 Theile wasserfreies Salz auf 100 Theile Wasser. Die Menge der diffundirten Säure wurde durch die Menge von kohlensaurem Natron bestimmt, die zur Neutralisation erforderlich war.

Namen der Säure	Spec. Gew. bei 15°,5 C.	Diffundirte wasserfreie Säure	
		in Grains	Mittel
Salpetersäure . .	1,0243	29,21; 28,19	28,7
Salzsäure . . .	1,0225	34,22; 33,99	34,1
Schwefelsäure . .	1,0317	18,71; 18,26	18,48
Oxalsäure . . .	1,0235	12,38; 12,38	12,38
Arsensäure . . .	1,0320	12,16; 12,16	12,16
Weinsäure . . .	1,0194	9,09; 9,69	9,79
Phosphorsäure . .	1,0284	9,09; 9,09	9,09
Chlornatrium . .	1,0285	12,32	12,32

Es besteht hiernach bei den verschiedenen Säuren eine grofse Verschiedenheit im Diffusionsvermögen. Um das Resultat für Salpetersäure mit dem für Salzsäure vergleichbar zu machen, mufste das erstere in dem Verhältnifs von 54 zu 63 vergröfsert, das heifst als Hydrat berechnet werden. Diese Berechnung ergiebt 33,5 Grs. Salpetersäurehydrat als Diffusionsproduct, sehr nahe übereinstimmend mit 34,1 Grs., der Menge, die für Salzsäure gefunden wurde. Die Mengen Natron, die zur Sättigung der diffundirten Schwefelsäure und Salzsäure erforderlich waren, verhielten sich wie 14,32 zu 28,97, oder nahe wie 1 zu 2. Phosphorsäure ist die wenigst diffusibele Säure in der ganzen Reihe; sie gab nur die Hälfte von dem Diffusionsproduct der beiden letzteren Säuren. Die Phosphorsäurelösung war vorher

eine halbe Stunde lang gekocht worden, folglich dreibasische Säure. Bei der Arsensäure wurde diese Vorsicht nicht gebraucht, obgleich sie vielleicht nöthig ist. Letztere beiden Säuren zeigen nicht das gleiche Diffusionsvermögen, das man nach ihrem bekannten Isomorphismus vermuthen sollte; aber es mufs bemerkt werden, dafs die acidimetrische Bestimmungsmethode für diese beiden Säuren nicht so gut anwendbar ist, als für alle anderen.

Diffusion von Kupferoxyd-Ammoniaksalzen.

Es war von Interesse, die Diffusion von Salzen mit einander zu vergleichen, die durch ihre Zusammensetzung in näherer Beziehung zu einander stehen, wie z. B. schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, oder schwefelsaures Kupferoxyd mit 2 Aequivalenten Ammoniak und schwefelsaures Ammoniak. Es ist bekannt, dafs Metalloxyde oder basische Salze aus ammoniakalischen oder kalischen Lösungen sehr leicht durch Thierkohle ausgefällt werden. Diefs geschieht bei den gewöhnlichen neutralen Salzen derselben Säuren, die durch starke Anziehung in ihren Auflösungen gehalten werden, nicht. Angenommen, dafs eine Scale für die lösende Anziehung des Wassers gegen die Salze existirt, so wird die anziehende Kraft der Thierkohle eine Grenzscheide in derselben bezeichnen, und wenn die lösende Kraft nichts anderes, als das Diffusionsstreben der Salztheilchen zum Wasser ist, so folgt, dafs diejenigen Salze, die durch Thierkohle aus einer Flüssigkeit gefällt werden können, weniger diffusibel seyn müssen, als diejenigen, die nicht gefällt werden.

Es wurden von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd Lösungen bereitet, die auf 100 Theile Wasser 4 Theile wasserfreies Salz enthielten. Die Lösung des Kupferoxydsalzes wurde in 2 Theile getheilt und der eine Theil so lange mit kaustischem Ammoniak versetzt, bis die lazurblaue

Farbe des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks vollkommen erschienen war.

Die Diffusion währte 8 Tage; bei den schwefelsauren und salpetersauren Salzen war die mittlere Temperatur 18°,3, bei den Chloriden 20° C. Die Zahlen für die Diffusionsproducte sind das Mittel von 2 Versuchen.

Namen der Salze	Spec. Gew. der Lösungen bei der Versuchs-temperatur	Menge des diffundirten wasserfreien Salzes	
		in Grains	Mittel
Schwefelsaures Ammoniak . .	1,0235	12,13; 11,96	12,05
Schwefelsaures Kupferoxyd . .	1,0369	6,19; 6,51	6,35
Schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak	1,0308	1,45; 1,43	1,44
Salpetersaures Ammoniak . . .	1,0136	16,15; 15,44	15,80
Salpetersaures Kupferoxyd . . .	1,0323	9,77; 9,77	9,77
Salpeters. Kupferoxyd-Ammoniak	1,0228	1,77; 1,36	1,56
Chlorammonium	1,0100	16,18; 17,00	16,19
Kupferchlorid	1,0328	10,83; 10,48	10,65
Kupferchlorid-Ammoniak . . .	1,0209	4,54; 3,94	4,24

Es mufs bemerkt werden, dafs die schwefelsauren Kupferoxydlösungen bei der Verwandlung in die ammoniakalischen Lösungen durch Zusatz von wässerigem Ammoniak etwas verdünnt worden sind, so dafs der Gehalt etwas weniger, als 4 Theile auf 100 betrug. Sodann ist das diffundirte Kupfersalz nicht als Kupferoxydammoniaksalz, sondern als neutrales Salz bestimmt worden. Man wird bemerken, dafs die diffundirte Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd von 6,35 im neutralen bis zu 1,44 Grs. im ammoniakalischen Salz abnimmt; beim salpetersauren Kupferoxyd von 9,77 auf 1,56 und beim Kupferchlorid von 10,65 auf 4,24. Diese Zahlen sind blofs als Näherungswerthe zu nehmen; sie reichen aber hin, um zu zeigen, dafs das Diffusionsvermögen der Kupferoxydammoniaksalze bedeutend geringer ist, als das der reinen Salze.

Salpetersaures Ammoniak, 15,80, und Chlorammonium, 16,59, kommen einander ziemlich gleich; ebenso salpetersaures Kupfer-

oxyd und Kupferchlorid, 9,77 und 10,65 Grs. Die bei einer 2°,8 höheren Temperatur diffundirten Chloride übertreffen die salpetersauren Salze in beiden Fällen etwas.

Diffusion von gemischten Salzen.

Wenn zwei Salze sich ohne Verbindung mischen lassen, so läfst sich erwarten, dafs beide getrennt und unabhängig von einander diffundiren werden, indem jedes Salz seinem specifischen Diffusionsstreben folgt.

1) Gleiche Theile von wasserfreier schwefelsaurer Magnesia und Schwefelsäurehydrat wurden in dem Fünffachen ihres Gewichts Wasser gelöst und die Lösung bei einer Temperatur von 16,4° C. diffundiren gelassen.

Es war diffundirt:

Schwefelsaure Magnesia	5,60 Grains
Schwefelsäurehydrat .	21,92 „
	27,52 Grains.

2) Eine gemischte Lösung von 1 Theil wasserfreiem schwefelsauren Natron und 1 Theil Chlornatrium in 10 Theilen Wasser diffundirte in derselben Zeit und bei derselben Temperatur.

Schwefelsaures Natron .	9,48 Grains
Chlornatrium	17,80 „
	27,28 Grains.

Das schwefelsaure Natron war bei diesem Versuch wegen geringer Temperaturabnahme zum Theil herauskrystallisirt, wodurch die Ungleichheit im Diffusionsverhältnifs der beiden Salze etwas zu grofs ausgefallen seyn mag.

3) Eine gemischte Lösung von 4 Theilen trocknem kohlensauren Natron und 4 Theilen Chlornatrium in 100 Theilen Wasser diffundirte während 7 Tagen bei einer mittleren Temperatur von 14,4° C. aus 3 Vierunzengläsern mit 1,25 Zoll weiter Oeffnung. Das Diffusionsproduct betrug 17,10, 17,58 und 18,13 Grains. Die Analyse ergab folgendes Verhältnifs:

Kohlensaures Natron	5,68	Grains	31,33
Chlornatrium . .	12,45	„	68,67
	18,13	Grs.	100,00.

Es scheint, dafs in allen Fällen das weniger lösliche von zwei gemischten Salzen an Diffusionsvermögen verliert. Die Neigung zum Krystallisiren mufs offenbar bei dem weniger löslichen Salze durch die Mischung zugenommen haben. Grade diese Neigung aber, oder vielleicht allgemeiner die vergröfserte Anziehung der Salztheile zu einander, wenn dieselben durch Abdampfen sich näher gebracht werden, ist es, welche am meisten der Diffusion widerstrebt und die Diffusionskraft in Mischungen verringert, ähnlich wie das Concentriren bei der Lösung eines einzelnen Salzes.

5) Eine gemischte Lösung von 1 Theil schwefelsaurer Magnesia und 1 Theil schwefelsaurem Zinkoxyd auf 6 Theile Wasser lieferte ein Diffusionsproduct, das nicht ganz gleiche Theile der beiden Salze enthielt. Bei einer Versuchsdauer von 8 Tagen wurden folgende Resultate erhalten :

	I.	II.	III.
Schwefelsaures Zinkoxyd	8,12	7,49	8,12
Schwefelsaure Magnesia	8,68	8,60	8,75
	16,80	16,09	16,87.

In allen drei Versuchen zeigt die schwefelsaure Magnesia, als das löslichere der beiden Salze, eine geringe, aber deutlich ausgesprochene Ueberwiegenheit im Diffusionsvermögen.

Aus allen Versuchen geht hervor, dafs die Ungleichheit im Diffusionsvermögen durch die Mischung nicht verringert, sondern im Gegentheil erhöht wird; ein merkwürdiger Umstand, der auch bei gemischten Gasen beobachtet worden ist.

Trennung von Salzen mit verschiedener Basis durch Diffusion.

Es ist nach Vorhergehendem klar, dafs die Diffusion ein Mittel gewährt, Salze bis zu einem gewissen Grade nach demselben Princip von einander zu trennen, nach welchem flüchtige

Substanzen von verschiedenem Siedepunct durch Destillation geschieden werden.

1) Gleiche Theile von wasserfreiem kohlensauren Natron und Kali wurden in ihrem fünffachen Gewicht Wasser gelöst und aus einem kleinen Tausend-Grains-Gläschen von 1,1 Zoll Oeffnung in 6 Unzen Wasser diffundiren gelassen. Die Diffusion dauerte 19 Tage bei einer Temperatur von 15,5° C. Das Diffusionsproduct besafs ein specifisches Gewicht von 1,0350 und zeigte folgendes Verhältnifs :

Kohlensaures Natron	36,37
Kohlensaures Kali	63,63
	100,00.

2) Auf gleiche Weise wurde eine theilweise Trennung der Salze vom Seewasser bewirkt. Dasselbe (von Brighton) hatte ein specifisches Gewicht von 1,0265. Tausend Grains enthielten 35,50 Grains trockne Salze, wovon 2,165 Grains, entsprechend 6,10 pC. Magnesia waren.

Das Seewasser wurde in 6 Gläschen von tausend Grains Gehalt und 1,1 Zoll Oeffnung gefüllt und in Sechsunzengläser mit Wasser gestellt. Die Temperatur betrug 10° C. Nach 8 Tagen zeigte sich folgendes Verhältnifs :

Diffusionsproduct in dem Wassergefäfs	92,9 Grs. oder	36,57 pC.
Rest in dem Solutionsglas . . .	161,1 „ „	63,43 „
	254,0 Grs. od.	100,00 pC.

Es ist demnach etwas mehr, als ⅓ der Salze zum Wasser diffundirt. Das Uebergegangene ergab auf 46,5 Grains trocknes Salz 1,90 Magnesia oder 4,09 pC. Daher folgende Zusammenstellung :

Magnesiagehalt in dem ursprüngl. Wasser	6,01 pC.
„ „ „ Diffusionsproduct	4,09 „

Nach diesen Resultaten mag sich die Verschiedenheit der Zusammensetzung erklären, die von verschiedenen bedeutenden Chemikern für das Wasser vom Todten Meere gefunden worden

ist. Es betrifft diefs nur die relative Menge der verschiedenen Salze und nicht die absolute, die nothwendiger Weise sehr wechseln mufs nach dem zufälligen Grad von Verdünnung, bei welchem das Salzwasser geschöpft worden ist. Das Todte Meer fällt durch Verdunstung jährlich 10—12 Fufs. In der nassen Jahreszeit wird eine Schicht reines Wasser von dieser Höhe aufgefüllt; bei einem specifischen Gewicht des Seewassers von 1,2 läfst sich annehmen, dafs diefs ohne beträchtliche Mischung geschieht. Die Salze erheben sich zu den oberen Schichten des Sees durch Diffusion, und zwar die Salze mit alkalischen Basen schneller', als die der Erden; die Chlormetalle schneller, als die schwefelsauren Salze. Die Zusammensetzung des Wassers an der Oberfläche mufs daher sehr verschieden seyn, je nachdem der Diffusionsprocefs mehr oder weniger weit vorgeschritten ist.

Es mag erlaubt seyn, einen anderen Versuch hinzuzufügen, der gleich merkwürdig ist durch die beständige Unbeweglichkeit einer Wassersäule, die er zeigt, als durch die Trennung, die dabei stattfindet, welches letztere besonders aus geologischem Gesichtspunkt interessant ist. In einen glatten Glascylinder von 11″ Höhe und 64 Cubikzoll Inhalt wurde eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser gegossen, die 200 Grains Chlornatrium enthielt. Hierauf wurde destillirtes Wasser vorsichtig, mit Hülfe eines Fosses bis zur Füllung des Gefäfses auf die Salzlösung geschichtet. Das Gefäfs wurde mit einer abgeschliffenen Glasplatte verschlossen, auf den Kaminsims eines nicht geheizten Zimmers gestellt und hier vom 20. März bis zum 24. September, oder 6 Monate und einige Tage stehen gelassen.

Die Flüssigkeit war nicht merklich verdunstet und enthielt keinen sichtbaren Absatz. Letzteres wunderte mich nicht, da in einem anderen Versuch bei unbedecktem Gefäfs in 6 Wochen kein Absatz gebildet wurde. Der Inhalt des Gefäfses wurde mittelst eines an beiden Enden nach oben gebogenen Hebers

in vier gleichen Theilen abgezogen, die in Folgendem von oben nach unten numerirt sind. Gleiche Mengen der 4 Abzüge gaben das folgende Verhältnifs von Chlornatrium und kohlensaurem Kalk:

	Chlornatrium	kohlensaurer Kalk
1)	21,91	0,10
2)	23,41	0,22
3)	23,55	0,38
4)	23,99	0,42.

Die Diffusion des Chlornatriums ist demnach noch nicht ganz bis zur gleichmäfsigen Verbreitung gelangt; der Gehalt der obersten Schicht verhält sich zu dem der untersten, wie 11 : 12. Die Diffusion des kohlensauren Kalks ist aber viel weniger vorgeschritten, indem der relative Gehalt in der obersten und untersten Schicht wie 1 : 4 ist. Die geringe Differenz in dem spec. Gewicht der Schichten, mag ferner bemerkt werden, mufs hinreichend gewesen seyn, um eine solche Flüssigkeitssäule vollkommen ruhig zu erhalten, wie diefs die Vertheilung des kohlensauren Kalkes während dem bedeutenden Temperaturwechsel der Jahreszeit zeigt.

Die chemische Analyse, die uns mit Genauigkeit das Verhältnifs von Säuren und Basen in einer Lösung angiebt, liefert kein Mittel, darüber zu entscheiden, wie diese Säuren und Basen mit einander verbunden sind und welche Salze in der Lösung existiren. Dagegen ist es möglich, dafs bei Salzen von verschiedenem Diffusionsvermögen ein Diffusionsversuch uns über die Constitution derselben in gemischten Lösungen Aufschlufs geben wird.

In Betreff des Seewassers z. B. ist die Frage aufgeworfen worden, in welcher Form die Magnesia in demselben vorhanden sey, ob als Chlormetall oder schwefelsaures Salz, oder vielleicht als beides? Da wir die verschiedenen Diffusionsverhältnisse der beiden Salze kennen, sowie ihr Diffusionsverhältnifs zum Chlor-

natrium, so sollten wir aus dem Verhältnifs, in welchem Magnesia mit Chlornatrium übergeht, zu schliefsen im Stande seyn, in welcher Form dieser Uebergang stattfindet. Wir begegnen indefs hier einer Schwierigkeit. Es fragt sich, ob die Salze wirklich in der Form vorhanden gewesen seyn müssen, in welcher sie diffundirt sind; oder ob nicht vielleicht möglicherweise das gröfsere Diffusionsvermögen von Chloriden zum Beispiel die Bildung derselben bewirkt, gerade so, wie wir bei Destillationen die Flüchtigkeit einer Verbindung als mitwirkende Ursache ihrer Entstehung kennen? Es hat sich gezeigt, dafs die flüssige Diffusion, ebenso wie die gasförmige, im Stande ist, chemische Zersetzungen zu bewirken.

Zersetzung von Salzen durch Diffusion.

In einer frühen Periode der Untersuchung wurde ein Versuch mit einer bei 20° gesättigten Lösung von doppelt schwefelsaurem Kali gemacht. Dieselbe besafs ein spec. Gewicht von 1,280 und diffundirte aus einem Sechsunzenglas von 1,175 Zoll Oeffnung in einer Atmosphäre von 20 Unzen Wasser. Die Versuchsdauer wurde zu 50 Tagen ausgedehnt. Ungefähr in der Mitte dieser Zeit zeigten sich in der Diffusionszelle ein Paar kleine Krystalle von schwefelsaurem Kali, im Betrage von 3 bis 4 Hundertstel eines Grains, die sich im Verlauf des Versuchs nicht wieder auflösten. Nach Beendigung derselben zeigte die Flüssigkeit in der Diffusionszelle ein spec. Gewicht von 1,154; die im Wassergefäfs 1,0326. Ein Theil der letzteren Flüssigkeit gab bei der Analyse :

Schwefelsaures Kali	20,37	doppeltschwefelsaures Kali
Schwefelsäurehydrat	11,47	
Schwefelsäurehydrat	12,77	
	44,61.	

Das doppeltschwefelsaure Kali erleidet demnach bei der Diffusion eine Zersetzung; die Säure geht in doppelt so grofser

Menge über, als in dem neutralen schwefelsauren Kali enthalten ist. Dieser gröfsere Uebergang von Säure giebt Rechenschaft von der Auskrystallisation von neutralem schwefelsauren Kali in der Diffusionszelle.

Ein ähnlicher Versuch wurde mit einem Doppelsalz von gröfserer Beständigkeit gemacht. Vier Theile wasserfreier Alaun wurden in 100 Theilen Wasser gelöst und aus einem Sechsunzenglase in einer Atmosphäre von 24 Unzen Wasser bei einer Temperatur von 17°,9 während 8 Tagen diffundirt. Die in dieser Zeit diffundirte Salzmenge betrug blofs 7,48 Grs. Sie enthielt 1,06 Grs. Thonerde, entsprechend 5,33 Grs. Alaun. Das diffundirte Salz gab bei einer Temperatur von 315° keine sauren Dämpfe ab. Wir können daher annehmen, dafs der Ueberschufs von diffundirtem Salz schwefelsaures Kali ist. Das Diffusionsproduct bei 18° war :

Alaun	5,33	71,26
Schwefelsaures Kali	2,15	28,74
	7,48	100,00.

In einem zweiten Versuch betrug das Diffusionsproduct 6,39 Grs., wovon 0,95 Grs. Thonerde waren; seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch 4,77 Alaun und 1,62 schwefelsaures Kali.

Im Zusammenhang mit dem geringen Diffusionsvermögen der schwefelsauren Thonerde des Alauns wurde gefunden, dafs ein Zusatz von kaustischem Kali zu der Alaunlösung, das die Thonerde in eine Kaliverbindung verwandelte, das Diffusionsvermögen der Thonerde sehr vergröfserte. Das Diffusionsproduct von einer so behandelten, 4 pC. haltigen Lösung enthielt 1,62 Grs. Thonerde in einem Versuch und 1,54 Grs. in dem andern.

Da der Alaun ein Salz von grofser Beständigkeit ist, so giebt derselbe einen starken Beweis für den fraglichen Einflufs. Es wurde daher die Zersetzung dieses Doppelsalzes in weiteren Versuchen mit Hülfe der Vierunzengläser von 1,25 Zoll Oeffnung

bestätigt und die Veränderung während des Processes genauer festgestellt. Die Versuche wurden bei einer mittleren Temperatur von 13,8° ausgeführt und währten 7 Tage. Die angewandte Lösung enthielt auf 100 Theile Wasser 4 Theile wasserfreies Salz.

Die diffundirte Salzmenge betrug in 3 Versuchen : 5,73, 5,80 und 5,65 Grs., im Mittel 5,73 Grs. Letztere Quantität gab 0,82 Thonerde und 3,22 Schwefelsäure, was 4,11 wasserfreiem Alaun und 1,62 neutralem schwefelsauren Kali entspricht. In 100 Theilen :

Alaun	71,73
Schwefelsaures Kali	28,27
	100,00.

Diefs Resultat stimmt sehr nahe mit dem Diffusionsproduct der vorhergehenden Versuche überein, die 71,26 pC. Alaun und 28,74 schwefelsaures Kali gaben. Die in dem Solutionsgefäfs zurückbleibende Lösung mufs natürlich einen Ueberschufs von schwefelsaurer Thonerde enthalten.

Schwefelsaure Thonerde für sich diffundirt erlitt keine Zersetzung. Eine 4 pC. haltige Lösung des Salzes, wie sie in Newcastle dargestellt wird, gab bei einer Diffusion unter denselben Umständen, wie die vorhergehenden Alaunlösungen, 3,40 Grs. wasserfreie schwefelsaure Thonerde, in welcher auf 1 Aequivalent Thonerde 2,95 Aequivalent Säure statt 3 Aequivalent enthalten waren. Da das Salz von Newcastle beinahe genau die Hälfte seines Gewichts Wasser enthielt, so entsprechen die 3,40 Grs. wasserfreies Salz 6,80 Grs. wasserhaltiger schwefelsaurer Thonerde. Die schwefelsaure Thonerde scheint demnach in dem Verhältnifs von 6,80 zu 5,73 diffusibler, als das Doppelsalz von Thonerde und Kali zu seyn.

Es schien mir von Interesse zu ermitteln, was bei der Diffusion von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak ($CuO, SO_3, 2NH_3 + HO$) eigentlich übergeht und zu sehen, ob das ge-

ringe Diffusionsvermögen dieses Salzes von einer Zersetzung desselben begleitet sey. Es wurde zu dem Ende die Diffusion desselben mit einer 4 pC. haltigen Lösung in einem Sechsunzenglase 8 Tage lang bei einer Temperatur von 17,8° C. wiederholt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit im äufseren Gefäfs wurde natürlich das vorhandene schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak unter Entweichen von Ammoniak zersetzt und ein basisches Kupferoxydsalz gefällt. Das gefundene Kupfer wurde als neutrales schwefelsaures Kupferoxyd in Rechnung gebracht. Das Diffusionsproduct von zwei Versuchen stellte sich wie folgt heraus:

	I.	II.
Schwefelsaures Kupferoxyd	0,81	0,97
Schwefelsaures Ammoniak	5,46	5,53
	6,27	6,50.

Die reichliche Bildung und Trennung von schwefelsaurem Ammoniak zeigen, dafs das ammoniakalische Kupferoxydsalz bei der Diffusion bedeutend zersetzt wird.

Vielleicht das interessanteste Resultat dieser Art ist eine auf Diffusion sich gründende Methode, die schwefelsauren Alkalien mittelst Kalk zu zersetzen.

Es wurden ½procentige Lösungen von schwefelsaurem Kali, Chlorkalium und Chlornatrium in Kalkwasser bereitet. Mit jeder von diesen Lösungen wurden 2 Solutionsgläser gefüllt und zur Diffusion 7 Tage lang bei 49° in Wassergefäfse mit Kalkwasser gestellt. Beim schwefelsauren Salz fand in dem Solutionsglas kein Absatz von krystallisirtem schwefelsauren Kalk statt, dagegen nahm der Inhalt des Wassergefäfses eine alkalische Reaction an, die nach Fällung mit Kohlensäure und zweimaligem Abdampfen nicht verschwand. Kalihydrat ist, wie später gezeigt werden wird, ein sehr diffusibles Salz, das beinahe doppelt so grofses Diffusionsvermögen besitzt, als schwefelsaures Kali. Das Diffusionsstreben des ersteren macht die Verwandtschaft des Kalks zur Schwefelsäure überwiegend und das in Freiheit ge-

setzte Kali diffundirt in die äufsere Atmosphäre von Kalkwasser. Von letzterem wird dem Solutionsglase Kalkhydrat zurückgegeben und dadurch die Zersetzung fortgesetzt. Das in beiden Zellen diffundirte Salz betrug 2,60 Grs., wovon 0,62 Grs. oder 23,85 pC. Kalihydrat war. Chlorkalium und Chlornatrium wurden dagegen nicht merklich zersetzt.

Es ist bekannt, dafs eine Fällung von schwefelsaurem Kalk ohne Diffusion stattfindet, wenn man schwefelsaures Kali in gröfserer Menge in Kalkwasser löst. Ebenso wie in diesem Falle die Zersetzung des schwefelsauren Kali's der Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalks zugeschrieben wird, so sind in ähnlicher Weise die vorhergehenden Zersetzungen dem grofsen Diffusionsvermögen des Kalihydrats zuzuschreiben.

Es wurde ferner wahrgenommen, dafs schwefelsaures Natron in gleichen Versuchen durch Kalk nur halb so weit zersetzt wird, als schwefelsaures Kali, ohne Zweifel aus dem Grunde, weil das Diffusionsvermögen vom Natronhydrat bedeutend geringer, als das des Kalihydrats ist. Die schwefelsauren Salze der Alkalien wurden auch zersetzt, wenn dieselben mit einer Lösung von kohlensaurem Kalk in Kohlensäure gemischt der Diffusion überlassen wurden. Eine in der Kälte gemachte Lösung von Chlornatrium, Kalkhydrat und schwefelsaurem Kalk liefert bei der Diffusion keine Spur von Natronhydrat. Wird dieselbe Lösung indefs bis zum Sieden erhitzt, so enthält sie schwefelsaures Natron und giebt nun, in Kalkwasser oder reines Wasser diffundirt, eine deutliche Menge Natronhydrat.

Diffusion von Doppelsalzen.

Welchen Einflufs hat die Verbindung zweier Salze zu einem Doppelsalz auf das Diffusionsvermögen derselben? — Eine 4procentige Lösung von schwefelsaurer Kali-Magnesia wurde aus Vierunzengläsern von 1,25 Zoll Oeffnung 7 Tage lang bei 14°,6 diffundiren gelassen.

Das Diffusionsproduct des Doppelsalzes war in zwei Versuchen 8,09 und 7,81 Grs., im Mittel 7,95 Grs.

Die beiden Salze, schwefelsaure Magnesia und schwefelsaures Kali, wurden hierauf *getrennt*, in demselben Verhältnifs, in welchem sie in dem Doppelsalz enthalten sind, aufgelöst, nämlich 1,65 Grs. wasserfreie schwefelsaure Magnesia und 2,35 Grs. schwefelsaures Kali auf 100 Wasser.

Die gesonderte Diffusion der schwefelsauren Magnesia ergab in drei Versuchen 2,09, 2,11 und 2,40 Grs., des schwefelsauren Kali's 5,83, 5,97 und 5,54 Grs.; die Bedingungen waren hierbei dieselben, wie bei dem Doppelsalz. Das Mittel für beide Salze ist 2,20 und 5,78 Grs.; die Summen beider Mittel 7,98 Grs. Das Resultat ist, dafs die getrennte Diffusion der beiden Salze beinahe dieselbe ist, als wenn sie zum Doppelsalze verbunden sind.

Diffusion des Doppelsalzes . . . . 7,95 Grs.

Diffusion von gleichen Aequivalenten schwefelsaurer Magnesia und schwefels. Kali . . . . 7,98 „

Es scheint demnach, als wenn das Diffusionsvermögen dieses Doppelsalzes gleich der Summe des Diffusionsvermögens der beiden einfachen Salze sey.

Man hat die Frage gestellt, ob ein Doppelsalz sogleich bei der Lösung der beiden Bestandtheile, oder erst bei der Krystallisation gebildet wird. Es wurden äquivalente Mengen derselben beiden Salze, zusammen 4 Theile trocknes Salz, in 100 Wasser ohne Erwärmung gelöst. Die Diffusion dieser Mischung, die die Zusammensetzung der vorhergehenden Lösung des Doppelsalzes hat, zeigte indefs ein deutlich verschiedenes Diffusionsresultat, indem sie in drei Versuchen 7,28, 7,37 und 7,26 Grs., im Mittel 7,30 Grs. gab. Die Diffusion des Doppelsalzes war gröfser, nämlich 7,95 Grs. Daher die gegründete Vermuthung, dafs die zuletzt diffundirten Salze nicht verbunden waren, und dafs das Doppelsalz von schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali nicht nothwendiger Weise sogleich beim Auflösen der beiden Bestandtheile gebildet wird.

In früheren Versuchen mit dem Doppelsalz von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefelsaurem Kali und mit einer frisch gelösten Mischung der beiden Salze, wurden ähnliche Resultate erhalten. Während die Diffusion der gemischten Salze 25,6 Grs. war, betrug das Gewicht der verbundenen Salze 30 Grs. Das Doppelsalz ist in beiden Fällen diffusibler, als die gemischten Bestandtheile.

Diese Doppelsalze lösen sich demnach in Wasser ohne Zersetzung, wogegen die einfachen Salze zusammen aufgelöst werden können, ohne sich zu verbinden. Wir können daher in einer Mischung von Salzen mehr als *einen* Zustand des Gleichgewichts haben; und wenn ein Salz, wie Alaun, in einer Weise gelöst wird, die seine Zersetzung bewirkt, so werden die Bestandtheile desselben durch darauf folgende Mischung nicht nothwendigerweise wieder vereinigt werden. Viele Hülfsmittel, von denen in den chemischen Künsten Anwendung gemacht wird und die empirisch zu seyn scheinen, haben möglicherweise in Thatsachen dieser Art ihren Grund.

Diffusion eines Salzes in die Lösung eines anderen.

Es mufste für die Beziehungen der flüssigen Diffusion zu der gasförmigen von besonderer Wichtigkeit seyn, zu ermitteln, ob ein Salz A, in Wasser, das schon mit einer gröfseren oder kleineren Menge eines andern Salzes B gesättigt ist, ebenso frei diffundirt, als ein Gas a in einen schon mit einem anderen Gas b erfüllten Raum; indem das Gas b hierbei zu gleicher Zeit in den durch a ausgefüllten Raum diffundirt; oder ob im Gegentheil die Diffusion des Salzes A durch B beeinträchtigt wird. Letzteres Resultat würde eine Sättigung der Anziehung des Wassers und eine Art von Aequivalenz oder Gleichheit der Kraft und von Austauschbarkeit bei verschiedenen Salzen anzeigen, die die Erscheinungen der flüssigen Diffusion von der der Gase gänzlich schiede.

Eine Lösung von 4 Thln. kohlensaurem Natron auf 100 Wasser, 1,0406 spec. Gewicht, wurde in ein 6 Unzen fassendes Solutionsglas von 1,175 Zoll Oeffnung gebracht und mit 24 Unzen Wasser in Diffusion gesetzt.

Zwei ähnliche Diffusionsgläser, mit derselben Lösung gefüllt, wurden in 24 Unzen einer Lösung von 4 Theilen Kochsalz auf 100 Wasser, mit dem spec. Gewicht 1,0282, gestellt. Die Diffusion wurde bei einer Temperatur von 17°,8 8 Tage lang fortgesetzt. Die Menge von diffundirtem kohlensauren Natron wurde auf alkalimetrischem Wege bestimmt. Die Neutralisation geschah in der Wärme. Es wurden folgende Resultate erhalten:

1) Diffusionsproduct in Wasser	9,06	Grs. kohlens. Natron.
2) Diffusionsproduct in eine Lösung von Chlornatrium . .	8,82	„ „ „
3) Diffusionsproduct in Chlornatrium	9,10	„ „ „

Hiernach übt ein Gehalt von 4 pC. Chlornatrium in der Wasseratmosphäre auf die Diffusion einer 4 pC. haltigen kohlensauren Natronlösung in dieselbe keinen merklich verzögernden Einfluſs.

Der Versuch wurde in der Weise abgeändert, daſs die Lösung des kohlensauren Natrons in eine Lösung von schwefelsaurem Natron diffundirte, einem Salz, welches dem ersteren in Löslichkeit und Zusammensetzung ähnlicher ist. Die Lösung des letzteren hat bei einem Gehalt von 4 pC. ein spec. Gewicht von 1,0352. Die Temperatur und die Versuchsdauer waren dieselbe, wie vorher.

1) Diffusionsproduct in eine Lösung von schwefelsaurem Natron	7,84	Grs. kohlens. Natron.
2) Diffusionsproduct in eine Lösung von schwefels. Natron	7,82	„ „ „

Wir finden hier eine geringe Abnahme in der Quantität von diffundirtem kohlensauren Natron, im Betrag von ein Achtel

des Ganzen. Das schwefelsaure Natron hat daher einen positiven Einflufs geübt, indem es die Diffusion des kohlensauren Natrons bis zu diesem Punkt verringerte. Eine so geringe und unverhältnifsmäfsige Wirkung ist indessen kaum hinreichend, um die Existenz einer gegenseitigen Hemmung zwischen den beiden Salzen feststellen zu können.

Man könnte noch die Frage stellen, ob nicht die Diffusion eines Salzes durch ein, mit demselben vollkommen isomorphes Salz, beeinträchtigt werde?

Eine 4procentige Lösung von salpetersaurem Kali, von 1,0241 spec. Gewicht, wurde in das Solutionsglas gebracht und mit 4 pC. salpetersaures Ammoniak haltendem Wasser von 1,0136 spec. Gewicht in Diffusion gesetzt. Die übrigen Bedingungen waren dieselben, wie in den vorhergehenden Versuchen. Bei einem Solutionsglas von 1,175 Zoll Oeffnung war das Diffusionsproduct 15,32 Grs. salpetersaures Kali. Bei einem anderen Glase von 1,9 Zoll Oeffnung betrug dasselbe 18,03 salpetersaures Kali. Es wurde zu gleicher Zeit kein vergleichender Versuch über die Diffusion von salpetersaurem Kali in Wasser gemacht. Das salpetersaure Ammoniak, das nach früheren Versuchen dasselbe Diffusionsvermögen, als das salpetersaure Kali besitzt, gab indefs unter gleichen Verhältnissen, bei 18°,2, nahe derselben Temperatur, ein Diffusionsproduct von 15,80 Grs. Die Menge des salpetersauren Kali's (15,32 Grs.), die in die Lösung von salpetersaurem Ammoniak diffundirte, kommt der angezogenen Zahl so nahe, dafs wir berechtigt sind, zu schliefsen, dafs die Diffusion des salpetersauren Kali's nicht merklich durch salpetersaures Ammoniak behindert wird, obgleich diese beiden Salze sehr isomorph sind. Sie sind widerstandslos gegeneinander, wie zwei verschiedene Gase.

Die vorhergehenden Versuche wurden mit verdünnten Lösungen angestellt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die Resultate bei concentrirten Lösungen verschieden ausfallen wer-

den. Indefs hat man Grund zu vermuthen, dafs die Erscheinungen der flüssigen Diffusion am reinsten in verdünnten Lösungen gezeigt werden und dafs Concentration der Lösung, ähnlich wie die Compression bei den Gasen, ein Abgehen von der normalen Diffusion bewirke.

Sowie die Compression eines Gases sich dem Punkte nähert, wo es flüssig wird, kommt eine Anziehung der einzelnen Theile in's Spiel, die die Elasticität des Gases bedeutend schwächt; ganz ähnlich macht sich bei den Salzen in der Nähe des Sättigungspunktes eine Attraction der Salztheilchen zu einander geltend, die dieselben durch Krystallisation zu vereinigen strebt und jenes repulsive Streben modificirt und vermindert, welches die Diffusion der Salzlösung verursacht. Wir sind vielleicht berechtigt, die Analogie zwischen den Eigenschaften eines Gases nahe bei dem Punkte, bei dem es flüssig wird und denen einer gesättigten Salzlösung einen Schritt weiter auszudehnen. Das theoretische specifische Gewicht eines condensirbaren Gases kann unter grofsem Druck gänzlich verdeckt werden. Bei einer Compression auf ein Zwanzigstel beträgt der Druck bei der Kohlensäure nur 16,70 Atmosphären, während er bei der Luft 19,7 ist und die Abweichung im spec. Gewicht findet in umgekehrtem Verhältnifs Statt. Gleiche Ursachen mögen bei dem specifischen Gewichte von Salzlösungen ihren Einflufs üben, so dafs, wenn gleich die spec. Gewichte im Allgemeinen im Verhältnifs zu den gelösten Salzmengen stehen, dieselben durch jenen Einflufs verdeckt und nicht wahrnehmbar gemacht werden.

(Fortsetzung folgt.)

Untersuchung von Seewasser des stillen Meeres und des atlantischen Oceans;

von *v. Bibra.*

Das Seewasser von verschiedenen Stellen der bezeichneten Meere wurde auf meiner Rückreise nach Europa in der ersten Hälfte dieses Jahres (1850) genommen. Mein ursprünglicher Plan war, das Seewasser auf hoher See, etwa von 20 zu 20 Graden der Breite und zugleich jenes der Küsten, an welchen wir landeten, zu untersuchen. Es zerbrachen mir aber trotz aller angewandten Vorsicht beim Löschen der Ladung einige Flaschen, so z. B. jene mit Wasser aus den Häfen von Valparaiso und Valdivia und auch einige auf hoher See entnommene, so dafs ich blofs im Stande war, die unten bezeichneten Proben zu untersuchen.

Das Wasser wurde stets des Mittags um 12 Uhr geschöpft, weil dort nach Abschlufs der täglichen Schiffsrechnung Breite und Länge genau erfahren werden konnte.

Die Temperatur des Wassers und der Luft wurde mit einem guten Thermometer von Greiner in München genommen, mit welchem ich überhaupt alle derartigen Untersuchungen auf der ganzen Reise gemacht habe, und für welches Herr Professor Steinheil vor meiner Abreise die Güte hatte, mir die nöthige Correctur zu berechnen.

Die Barometerstände sind nach einem Aneroïd-Barometer von Serebours und Secretan in Paris bezeichnet. Der geringe Einflufs, den die Temperatur bis jetzt auf dieses Instrument ausübt, scheint eine Correctur für die auf der See gemachten Beobachtungen ziemlich entbehrlich zu machen. Diefs ist wenigstens bei meinem Aneroïd-Barometer der Fall. Bei bedeutenden Höhen indessen glaube ich, nebenher gesagt, dafs entsprechende Correcturen unumgänglich nöthig sind, welche

vielleicht den Gebrauch dieses sonst so aufserordentlich bequemen Instruments ziemlich beschränken dürften.

Beim Schöpfen des Wassers wurde eine gut gereinigte und dann mit Seewasser ausgespülte Flasche mit einem Bleilothe beschwert und dann rasch, etwa 12 Fufs tief in das Meer eingesenkt, nach dem Herausziehen sogleich so fest als möglich verkorkt, versiegelt und mit Aufschrift versehen.

Um Seewasser aus gröfseren Tiefen zu bekommen, genügt es, eine gereinigte leere Flasche fest zu verkorken, am besten mit einem starken und tief in die Flasche reichenden Champagnerpfropf, und dieselbe sodann versehen mit einem starken Bleiloth so rasch als möglich an einer Leine in die Tiefe zu senken. Nach Verlauf von höchstens 2 Minuten zieht man wieder, so rasch es geschehen kann, aufwärts und die Flasche ist vollständig durch den Kork hindurch gefüllt, und der letztere, wenn er auch vorher über den Hals der Flasche hereinragte, doch meistens etwa einen halben Zoll tief in die Flasche hineingedrückt. Schon die niedere Temperatur des auf solche Weise erhaltenen Wassers zeigt, dafs sich die Flasche zum gröfsten Theile in der Tiefe gefüllt haben mufs. Indessen ist dieser Versuch nur bei ganz vollkommener Windstille anzustellen, da auch bei nur scheinbar geringer Fortbewegung des Schiffes doch die eingesenkte Flasche in schiefer Richtung nachgeschleift wird und die Tiefe, in welcher sie sich gefüllt hat, nicht einmal annähernd bestimmt werden kann.

Ich werde jetzt die untersuchten Wasser, nebst Angabe der Temperatur, specifischen Gewichte etc. folgen lassen, wobei ich wiederholt bemerke, dafs das Schöpfen jedesmal des Mittags geschah.

I. *Aus dem Hafen von Callao* (Peru), etwa eine halbe englische Meile weit von der Küste. — Süd-Breite 12° 5′, Länge 77° 14′ (Greenwich). Temper. des Wassers 15°,1 R.

Temp. der Luft 19,0 R. Barometerstand in MM. 756,2. Am 14. März 1850.

II. *Aus dem Hafen von Tocopilla* (Algodon Bay), etwa ¼ engl. Meile von der Küste. — Süd-Breite 22° 6′, Länge 70° 16′. Spec. Gew. 1,0278. Temp. des Wassers 13,9. Temp. der Luft 17,5 R. Barometerstand 755,6. Am 21. Februar 1850.

III. *Stilles Meer.* Aus einer Tiefe von 70 Faden (etwa 420 Fufs) bei vollständiger Windstille. — Süd-Breite 25° 11′, Länge 93° 24. Spec. Gew. 1,0264. Temp. des Wassers 16,5 R. Temp. der Luft 20,0 R. Barometerstand 761,0. Am 27. März 1850.

IV. *Von derselben Stelle*, aber, wie gewöhnlich, 10 oder 12′ tief unter der Oberfläche genommen. Spec. Gew. 1,0260. Temp. des Wassers 19,4 R.

V. *Diego Ramirez in Sicht.* Ober Cap Horn, äufserste Felseninsel der Südspitze von America. Süd-Breite 56° 32′, Länge 68° 47. Temperatur des Wassers 5,8 R. Temperatur der Luft 6,9 R., Barometerstand 75,12. Am 18. April 1850.

VI. *Atlantischer Ocean.* Süd-Breite 23° 45′, Länge 29° 27′. Spec. Gew. 1,0244. Temp. des Wassers 19,5 R. Temp. der Luft 19,5. Barometerstand 76,25. Am 12. Mai 1850.

VII. *Atlantischer Ocean.* Fast unter dem Aequator. Süd-Breite 0° 47′, Länge 33° 20′. Spec. Gew. 1,0275. Temp. des Wassers 22° 2′ R. Temp. der Luft 22° 5′ R. Barometerstand 755,2. Am 22. Mai 1850.

VIII. *Atlantischer Ocean.* Nördl. Breite 20° 54′, Länge 40° 44′. Temper. des Wassers 20,2 R. Temper. der Luft 20,0 R. Barometerstand 763,1. Am 4. Juni 1850.

IX. *Atlantischer Ocean.* Nördl. Breite 41° 18′, Länge 36° 28′. Spec. Gew. 1,0287. Temp. des Wassers 16,6 R. Temp. der Luft 17,9 R. Barometerstand 764,0. Am 18. Juni 1850.

X. *Nordsee.* Nördl. Breite 51° 9′, Länge 3° 8′. (Oestlich von Greenwich.) Spec. Gew. 1,0264. Temper. des Wassers 13,0 R. Temp. der Luft 12,0 R. Barometerstand 75,86. Am 5. Juli 1850.

Bestandtheile des untersuchten Wassers.

Die auf gewöhnlichem, bekannten Wege eingeleitete quantitative Untersuchung zeigte Natron, Kali, Kalkerde, Talkerde, Chlor, Brom und Schwefelsäure und diese Bestandtheile in solchem Verhältnisse, dafs sie quantitativ ohne Schwierigkeit abgeschieden werden konnten.

Jod war anwesend, aber die Menge des Wassers, welche zu Gebote stand, war zu gering, als dafs eine quantitative Bestimmung zulässig gewesen wäre, wenn man ein einigermafsen sicheres Resultat erhalten wollte.

Derselbe Fall war mit Eisen und Kieselerde. Ich fand Eisen in unwägbaren Spuren und Kieselerde für 100,000 Gran des Wassers 0,001 bis 0,0005 und ich zog vor, die Bestimmung der anderen Bestandtheile lieber mit dem noch übrigen Wasser zu wiederholen, als solches für die Kieselerde zu verwenden, da mir das erstere von gröfserer Wichtigkeit schien. Wenn man im Stande ist, mit sehr bedeutenden Mengen Seewasser zu arbeiten, so mögen wohl eine ziemliche Anzahl von Stoffen in demselben gefunden werden, welche man früher nicht in demselben vermuthete. So haben Malaguti, Durocher und Sarzeaud Blei, Silber und Kupfer in demselben gefunden. Der ziemlich bedeutende Gehalt von Kupfer, welchen ich schon früher in den Lebern von Seethieren gefunden und an einem andern Orte bekannt gemacht habe, bestätigt den Kupfergehalt vollkommen. Aber es ist, wie gesagt, nöthig, mit grofsen Quantitäten zu arbeiten, um sichere Resultate zu erhalten. So liegen z. B. die kupferreichen Minen von Tocopica an der Algodon Bay dicht am Meere, und streifen zum Theil in solcher Rich-

tung, dafs ihre Fortsetzung auf dem Meeresboden nothwendig angenommen werden mufs. Ein im Verhältnifs nicht ganz unbedeutender Kupfergehalt wird sich daher allerdings in diesem Wasser auffinden lassen. Ich war aber dennoch nicht im Stande, Kupfer in demselben nachzuweisen, obgleich ich in der Asche einiger Seethiere der Algodon Bay dasselbe unzweifelhaft gefunden habe.

Durch Kalkwasser habe ich nie die Reaction auf Kohlensäure in allen von mir untersuchten Meereswassern hervorrufen können, indessen fand ich einigemale eine, vielleicht zweifelhafte Spur von Aufbrausen beim Behandeln des eingedampften Rückstandes mit Säure.

Spuren von Phosphorsäure fand ich in den meisten Proben der eingedampften und geglühten Rückstände, ebenso wie durch Schwärzen des Rückstandes sich anzeigende organische Substanz. Bei mehr oder weniger reichem Gehalt an thierischen und pflanzlichen Körpern, die das Meerwasser fast unter allen Breitegraden enthält, ist diefs nichts Auffallendes.

Ich habe bei allen Flaschen, die ich zu Hause im Laboratorium öffnete, einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkt, mit Ausnahme von III. und IV. Dieser Geruch indefs verschwand etwa nach einer Viertelstunde, wenn das Wasser offen an der Luft gestanden hatte, und es war auch alsdann durch Bleisalze keine Spur jenes Gases mehr nachzuweisen. Da gerade das mit III. und IV. bezeichnete Wasser ziemlich reich an mikroscopischen Seethieren war, so möchte ich den Schwefelwasserstoffgehalt im Uebrigen nicht dem Gehalt an organischer Substanz, sondern vielleicht eher einer etwas mangelhaften Verkorkung zuschreiben.

Eine, wenn gleich sehr schwache, alkalische Reaction zeigten alle Wasser. Das Wasser war klar und hell, unter dem Mikroscope aber zeigten sich im frischen Zustande lebende Orga-

nismen, während im aufbewahrten Wasser sich suspendirte Reste derselben auffinden liefsen.

Quantitative Methode.

Der Versuch, die Menge der festen Bestandtheile des Wassers zusammen durch Verdampfung zu bestimmen, gab keine genauen Resultate. Erhitzt bis 150° C. und über frisch geschmolzenem Chlorcalcium abgekühlt, zog doch die Salzmasse so schnell schon auf der Wage wieder Wasser an, dafs den erhaltenen Zahlen wenig Vertrauen geschenkt werden dürfte. Indessen wurde die zum Trocknen gebrachte Salzmasse zur Bestimmung der Kalk- und Talkerde benuzt. Es wurde mit Salzsäure behandelt, in Wasser gelöst, Ammoniak und kleesaures Ammoniak zugesetzt, der erhaltene kleesaure Kalk filtrirt etc. und nach dem Glühen der kohlensaure Kalk als Kalkerde berechnet. In mehreren Versuchen wurde der kohlensaure Kalk in Platintiegelchen in schwefelsauren Kalk übergeführt und als solcher gewogen und auf Kalkerde berechnet. Es fand sich bei einigen Versuchen allerdings ein kleiner Gewichtsüberschufs, aber derselbe war so gering, dafs ich meistens die Kalkerde als kohlensaure wog. Zu diesen, sowie den folgenden Versuchen, wurden, mit Ausnahme der Chlorbestimmung, fast durchgängig 100,000 Grm. des Wassers verwendet, und jede Probe zweimal angestellt.

Die Talkerde wurde aus der von kleesaurem Kalke abfiltrirten Flüssigkeit, durch phosphorsaures Natron und Ammoniak als phosphorsaure Ammoniaktalkerde gefällt, geglüht und die erhaltene pyrophosphorsaure Talkerde als Talkerde berechnet.

Die Menge des Chlors und Broms zusammen wurde aus frischen Mengen des Wassers, das schwach mit Salpetersäure angesäuert war, als Chlor- und Bromsilber bestimmt. — Das Brom wurde, wie eben erwähnt, als Bromsilber gefällt, durch Chlorgas in der Hitze in Chlorsilber übergeführt und durch

den erhaltenen Gewichtsverlust die Menge des Broms berechnet. Indem ich mich bei allen Versuchen einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte bediente, wufste ich genau, welche Quantität derselben nöthig war, um sämmtliches Chlor und Brom aus einer gewissen Menge des Wassers auszufällen. Nachdem diefs geschehen und die Gesammtmenge des Chlors und Broms bestimmt war, wurde ein Zehntheil der Salzlösung, die nöthig war, um beide Salzbildner zu fällen, zu einer weiteren Menge des Wassers gesetzt, welches tropfenweise und unter stetem Umrühren geschah. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, wurde unter denselben Vorsichtsmafsregeln mehrmals dieselbe Menge der Kochsalzlösung zugesetzt und später abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und geschmolzen. Dieser Niederschlag enthält, wie bekannt, die ganze Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Broms. Es wurde nun ein Theil dieses geschmolzenen Niederschlages zu dem Versuche mit Chlorgas verwendet, und auf diese Weise die ganze Menge des Broms erfahren *).

Die Schwefelsäure wurde als schwefelsaure Baryterde aus frischen Mengen der schwach mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit ausgefällt und auf Schwefelsäure berechnet.

Zur Bestimmung der Alkalien wurden 100,000 Grm. des Wassers etwas eingeengt, hierauf mit überschüssigem Barytwasser versetzt, filtrirt und wieder mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und filtrirt, hierauf in eine Platinschale zur Trockene gebracht und nach der Behandlung mit Salzsäure vorsichtig geglüht.

Das auf solche Weise erhaltene Chlornatrium und Chlorkalium wurde gewogen, in wenig Wasser gelöst, mit einer hinreichenden Menge von Platinchlorid versetzt, wieder zur Trockene gebracht und durch Behandlung mit Weingeist das

---

*) Multiplicirt mit dem Gewichtsverluste in das Aequivalent des Broms, 999,63 und dividirt mit 556,43, der Differenz zwischen dem Aequivalent des Broms und Chlors.

Kaliumplatin-Chlorid getrennt, letzteres getrocknet gewogen, auf Chlorkalium berechnet, und auf diese Weise die Menge des Chlornatriums durch den Gewichtsverlust bestimmt.

Bei der Austheilung der Basen und Säuren habe ich die Schwefelsäure auf Kalkerde, Magnesia und Kali berechnet, das Brom als an Natrium gebunden angenommen, das Chlor an Natrium und an Magnesium vertheilt. Es erschien mir dieses als die naturgemäfseste Zusammensetzung der Salze im Meerwasser, indessen will ich offen angeben, dafs ich bei einigen Analysen einen geringen Antheil Chlor zu wenig erhielt als die Menge des gefundenen Natriums und des Magnesiums erforderte. Ich habe in diesen Fällen das Chlor hinzugerechnet, aber die fehlende Menge Chlor zugleich angegeben.

So wurde z. B. gefunden im Hafen von Callao :

Natrium	0,9932
Kalium	0,0615
Brom	0,0313
Chlor	1,7597
Schwefelsäure	0,2130
Kalkerde	0,0618
Talkerde	0,1906.

0,0313 Brom entsprechen Natrium 0,0089 = *Bromnatrium* 0,0402.

Der Rest von 0,9843 Natrium entspricht Chlor 1,4982 = *Chlornatrium* 2,4825.

0,0615 Kalium, gleich 0,0764 Kali, entsprechen Schwefelsäure 0,0645 = *schwefelsaures Kali* 0,1409.

Der Rest von Schwefelsäure 0,1459 — 0,0618 Kalkerde entsprechen Schwefelsäure 0,0870 = *schwefelsaure Kalkerde* 0,1488. Der Rest der Schwefelsäure 0,0625 bedarf Talkerde 0,0322 = *schwefelsaure Talkerde* 0,0947. Rest der Talkerde 0,1584, gleich Magnesium 0,0970, welche Chlor 0,2711 bedürfen = *Chlor-Magnesium* 0,3681.

Mithin Chlor zu wenig gefunden 0,0096.

Die Zusammenstellung der Analysen sämmtlicher Wasser aus dem stillen Ocean mit Einschlufs des bei Diego Ramirez aufgefangenen ergiebt folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Chlornatrium	2,4825	2,8391	2,5885	2,5877	2,6333
Bromnatrium	0,0402	0,0441	0,0307	0,0401	0,0420
Schwefels. Kali	0,1409	0,1599	0,1418	0,1359	0,1327
» Kalk	0,1488	0,1449	0,1622	0,1622	0,1802
» Talkerde	0,0947	0,1041	0,1117	0,1104	0,1079
Chlormagnesium	0,3681	0,3852	0,4884	0,4345	0,3802
	3,2752	3,6773	3,5233	3,4708	3,4763
Wasser	96,7248	96,3227	96,4767	96,5292	96,5237
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Chlor wurde zu wenig gefunden in I. 0,0096, in III. 0,0102, in IV. 0,0098.

Für die Wasser des atlantischen Oceans und der Nordsee wurde gefunden :

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Chlornatrium	2,7558	2,7892	2,6424	2,9544	2,5513
Bromnatrium	0,0326	0,0520	0,0400	0,0500	0,0373
Schwefels. Kali	0,1715	0,1810	0,1625	0,1499	0,1529
» Kalk	0,2046	0,1557	0,1597	0,1897	0,1622
» Talkerde	0,0614	0,0584	0,0678	0,1066	0,0706
Chlormagnesium	0,0326	0,3332	0,4022	0,3916	0,4641
	3,2585	3,5695	3,4746	3,8422	3,4383
Wasser	96,7415	96,4305	96,5254	96,1578	96,5617
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Chlor wurde zu wenig gefunden in VIII. 0,0110 und in X. 0,0087.

Es ist möglich, dafs diese Verluste an Chlor zum Theil vielleicht durch zu lang fortgesetztes Auswaschen des Chlorsilbers herbeigeführt worden sind, es ist aber auch möglich,

dafs sie aus einem kleinen Antheile von Baryt herrühren, der vielleicht dem Chlornatrium anhing und so das Gewicht des Natriums vermehrte.

Ich halte diese Fehler indessen für die gegenwärtige Arbeit wenigstens nicht von besonderem Belange.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dafs die qualitative Zusammensetznng des Meerwassers, wenigstens die des von mir untersuchten und an den bezeichneten Stellen geschöpften, dieselbe ist, insoferne nämlich blofs die angegebenen Bestandtheile im Auge behalten werden, Phosphorsäure und die Kieselerde, Kupfergehalt u. s. f. vernachlässigt wird.

Es scheint ferner in allen diesen Meerwassern ein nur sehr unbedeutender Jodgehalt zu existiren, während Brom sich in ziemlicher Menge findet.

Quantitative Verschiedenheiten finden indessen ziemlich bedeutende statt, wie solches schon aus der Summe der festen Bestandtheile überhaupt hervorgeht. Es werden dieselben ohne Zweifel einerseits sowohl durch die Verschiedenheit des Meeresbodens selbst bedingt, als andererseits auch durch Strömungen und vielleicht selbst durch Stürme, wenigstens was die Oberfläche der See betrifft.

Die Angabe von John Davy endlich und von Forchhamer, dafs der Salzgehalt des Meeres an den Küsten ein geringerer als auf hoher See sey, findet sich zwar durch den geringen Salzgehalt des Wassers aus dem Hafen von Callao bestätigt, wird aber auf der andern Seite direct widersprochen durch die Analyse des Wassers der Algodon Bay. Die von mir erhaltenen Zahlen stimmen aber, wie ich glaube, sehr gut mit den Verhältnissen der Oertlichkeit überein. — Es ist in der

That nicht abzusehen, warum das Meer an einer Küste, von welcher aus sich keine süfsen Wasser in dasselbe ergiefsen, einen geringeren Salzgehalt haben soll; im Gegentheile scheint, wenn der Zuflufs von frischem Wasser auf weiteren Strecken längs der Küste fehlt, der Salzgehalt der See fast eher stärker als schwächer seyn zu müssen, wenn nicht gröfsere Meeresströmungen sehr nahe bei der Küste stattfinden. Ich glaube, dafs die fortwährende Verdunstung des durch die Fluth auf das Ufer geworfenen Wassers während der Ebbe schon hierzu beiträgt, indem durch spätere Fluthen ein grofser Theil des Salzrückstandes wieder gelöst und in See geführt wird.

Auf der anderen Seite bedarf es keine weitere Erörterung, dafs bei fortwährendem Zuflusse von süfsem Wasser durch Ströme oder Flüsse eine Verdünnung des Meerwassers erzeugt wird.

Ohnweit Callao, dem Hafen von Lima, ergiefst sich der Kimai und etwa fünf englische Meilen weiter gegen Norden der Carabailleflufs in die See und dort wurde allerdings ein geringerer Salzgehalt des Wassers im Hafen gefunden.

An den wasserleeren Gestaden von Bolivia aber, wo Tagreisen weit kein Tropfen Wasser gefunden wird, wo eine bisweilen 30 Fufs hohe Brandung *) sich überstürzt auf dem

---

*) Ich habe ohnweit der Algodon Bay die Brandung 30 Fufs hoch und höher gegen eine basaltische Felsenwand anstürmen sehen, die fünfte bis achte Welle erreichte die Höhe der Wand, stürzte dann wohl 30 Fufs weit Landeinwärts, um sich sodann in eine kleine, angeblich von Schmugglern benutzte Bucht zu ergiefsen, während auf dem Plateau des Felsens mannstiefe Höhlungen mit Seewasser gefüllt blieben. — Da die Brandung nicht immer solche Höhe erreicht und bisweilen wochenweis diese und ähnliche Stellen nicht berührt, beim Wiederansteigen aber das eingetrocknete Seesalz mit sich nimmt, und da sich dieser Procefs mehr oder weniger an fast allen Stellen der Küste wiederholt, die ich besuchte, so mufs wirklich eine bedeutende Salzmenge auf diese Weise der See zugeführt

dunklen vulkanischen Gesteine der Küste, jenes Auslaufes der Wüste von Atakama, und wo eine glühende Sonne so mächtig die Verdunstung unterstützt, ist ein gröfserer Salzgehalt der See ebenfalls nicht auffallend.

Was das Meerwasser in verschiedenen Tiefen betrifft, so ist es wohl nöthig, die für die Untersuchungen erforderlichen Mengen an einer und derselben Stelle zu schöpfen. Jackson fand bei 100 Faden Tiefe 3,60 und bei 450 Faden 3,79 feste Bestandtheile in demselben, aber dieses Wasser wurde unter sehr verschiedenen Breite- und Längegraden geschöpft. Indessen zeigt der von mir an ein und demselben Orte angestellte Versuch ebenfalls eine Zunahme des Salzgehaltes in der Tiefe. Unterseeische Strömungen mögen auch hier einen nicht unbedeutenden Einflufs ausüben. Durchschnittlich aber wird ein stärkerer Salzgehalt der Tiefe gegen oben wohl überwiegend seyn. Die niedrigere Temperatur des Meeres gegen den Meeresboden hin, wird durch meine Versuche ebenfalls bestätigt.

Ich schliefse diese Bemerkungen über Seewasser mit einer Notiz, die vielleicht nicht allgemein bekannt seyn dürfte. Sie betrifft die Destillation des Seewassers zum Behufe des Getränkes. In Tocopilla, einem Minenorte, dicht an der Küste der Algodon Bay, wird der Bedarf an Wasser für die Bergleute und für eine Anzahl von 30 bis 40 Maulthieren blofs durch Destillation des Seewassers gewonnen. Ein Amerikaner, Jose Mackenney, steht dem dortigen Kupferwerke vor und hat einen ganz einfachen, *eisernen* Destillationsapparat construirt, der täglich 500 Gallonen Wasser liefert (eine Gallon = $4\frac{3}{4}$ Weinflaschen). Ich habe oft von diesem Wasser getrunken und es vollkommen wohlschmeckend gefunden, wenigstens ebenso

werden, während das verdampfte Wasser gröfstentheils wohl für jene Stellen verloren geht.

gut als das im eisernen Wasserbehälter der Schiffer aufbewahrte, ohne Vergleich aber besser als das in hölzernen Fässern mitgeführte. Das Wasser der Bay ist reich an Infusorien und gröfseren Seethieren aller Art und es wird hierdurch die an verschiedenen Orten aufgestellte Behauptung, als sey das Seewasser wegen Gehalt anorganischer Substanzen durch Destillation nicht zu reinigen, vollständig widerlegt.

Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehaltes der medicinischen Blausäure, des Bittermandel- und Kirschlorbeerwassers;

von *Justus Liebig.*

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam zugiefst, so entsteht ein Niederschlag, der bis zu einer gewissen Grenze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet. Setzt man der Blausäure, Aetzkalilösung und einige Tropfen Kochsalzlösung zu und mischt sie sodann mit der Silberlösung, so kann man wie zuvor ein gewisses Verhältnifs der letzteren zusetzen, ehe ein bleibender Niederschlag erscheint, der in diesem Falle weifs, nämlich Chlorsilber ist.

Die mit Kali versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit enthält Cyankalium, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich die bekannte, aus gleichen Aequivalenten Cyankalium und Cyansilber bestehende Doppelverbindung gebildet hat, welche durch überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt.

Wenn man demnach den Gehalt der Silberlösung an Silber

kennt und weifs, wie viel man davon dem Volum oder Gewicht nach einer Alkali- und Blausäurehaltigen Flüssigkeit hat zusetzen müssen, bis zur Entstehung eines Niederschlags, so kennt man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit; denn ein Aequivalent des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau zwei Aequivalenten Blausäure.

Die folgenden Versuche, welche von meinem Assistenten Hrn. Dr. Fleitmann angestellt sind, dürften genügen, um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Genauigkeit dieser Methode zu geben.

Es wurde zuvörderst in einer sehr verdünnten Blausäure der Gehalt direct durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd bestimmt; 100 Cubikcentimeter dieser Blausäure lieferten 0,332 Grm. Cyansilber, entsprechend einem Gehalte von 0,067 pC. an Blausäure.

Zu derselben Blausäure wurden zur vollständigen Fällung von einer Silberlösung, welche bei 100 CC. ½ Grm. metallisches Silber enthielt, verbraucht 53,5 CC.

100 CC. derselben Blausäure mit Kali und dann unter stetem Umschütteln bis zur entstehenden Trübung mit derselben Silberlösung versetzt, bedurften 27 CC. von dieser Lösung.

150 CC. derselben Blausäure bedurften des Zusatzes von 40 CC. derselben Silberlösung.

Nach diesen Versuchen enthielt die Flüssigkeit:

	durch directe Bestimmung	durch Titrirung in alkalischer Lösung I.	II.	saurer Lösung
Blausäure	0,067 pC.	0,068	0,067	0,067.

Eine zweite Reihe von Prüfungsversuchen wurde von Hrn. Faber ausgeführt. Es wurde hierzu eine noch verdünntere Blausäure verwendet, in welcher durch directe Bestimmung der Gehalt an Blausäure zu 0,0466 pC. sich ergeben hatte; 70 CC.

dieser Blausäure hatte nämlich 0,1623 Grm. Cyansilber geliefert.

Für 100 CC. derselben Blausäure wurden, nach dem Zusatz von Kalilösung und etwas Kochsalz, bis zur beginnenden Trübung verbraucht, von einer Silberlösung, welche 1 Grm. salps. Silberoxyd in 100 CC. Flüssigkeit enthielt, 15 CC. entsprechend 0,0476 pC. Blausäure.

Von derselben Silberlösung wurden zur Fällung aller Blausäure in 100 CC. der blausäurehaltigen Flüssigkeit verbraucht 29,5 CC., entsprechend einem Gehalte von 0,0469 pC. an wasserfreier Blausäure.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs das Verfahren zur Bestimmung des Blausäuregehaltes in einer alkalischen Flüssigkeit mittelst einer titrirten Silberlösung den besten Methoden, welche hierzu in Anwendung sind, an Sicherheit und Zuverlässigkeit gleichsteht, während es diese in mehreren anderen Beziehungen, namentlich an Schnelligkeit und leichter Ausführbarkeit, weit übertrifft.

Ein Gehalt der Blausäure an Ameisensäure oder Salzsäure, welche die Bestimmung des Blausäuregehaltes mittelst einer titrirten Silberlösung ungenau machen, übt nämlich nicht den geringsten Einflufs auf die Ermittelung desselben in der alkalischen Flüssigkeit aus, und sie gewährt zuletzt den Vortheil, dafs der Anfang des Sichtbarwerdens der Reaction, das Ende der Operation anzeigt und sie hat darin einen Vorzug vor ähnlichen Methoden, deren Beendigung auf das Aufhören einer Reaction berechnet ist. Bei der Bestimmung in der alkalischen Flüssigkeit bleiben die beiden Flüssigkeiten, welche gemischt wurden, klar; sobald die kleinste bleibende Trübung sich zeigt, ist die Analyse fertig; um bis zu diesem Punkt zu kommen, sind eine oder zwei Minuten ausreichend. Bei der directen Titrirung mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein Niederschlag, welcher die Flüssigkeit trüb macht; das Ab-

setzen und Klären der Flüssigkeit mufs gegen Ende der Operation abgewartet werden, um die Grenze wahrzunehmen, wo keine Fällung mehr eintritt; aus einer verdünnten Flüssigkeit setzen sich aber die letzten Spuren Cyansilber weit schwieriger ab, wie bei der Chlorbestimmung und dieses Verfahren ist gerade durch diesen Umstand unangenehm und zeitraubend.

Für Pharmaceuten, welche keine genauen Mafsgefäfse besitzen und darauf angewiesen sind ihre Versuche mit einer gewöhnlichen guten Tarirwage anzustellen, möchten folgende Verhältnisse vortheilhaft seyn.

Es werden 63 Gran. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 5937 Gran. Wasser aufgelöst und in dieser Weise 6000 Gran einer Flüssigkeit erhalten, von welcher 300 Gran *einem Gran* wasserfreier Blausäure entsprechen.

Man tarirt bei der Prüfung der medicinischen Blausäure das Gefäfs mit der Silberlösung und setzt von derselben einer abgewogenen, mit etwas Kalilauge und einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzten Portion Blausäure (z. B. 60 Gran, die man mit 3—4mal soviel Wasser verdünnt, als ihr Volum beträgt) unter beständiger Bewegung (in einem gewöhnlichen weifsen Medicinglas) so lange zu, bis eine sichtbare Trübung erscheint und diese beim Umschütteln nicht wieder verschwindet. Man wiegt jetzt die Silberlösung zurück und erfährt durch den Gewichtsverlust wie viel man verbraucht hat; angenommen es seyen von der Silberlösung 360 Gran verbraucht worden, so enthalten die 60 Gran der untersuchten Blausäure 1,20 Gran wasserfreie Blausäure, oder 100 enthalten zwei Gran. Es ist nicht leicht, sich in dieser Prüfung um 1 bis 2 Gran der Silberlösung zu irren, aber wenn auch diefs geschähe, so würde der Fehler doch nicht mehr als $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{50}$ Gran Blausäure betragen.

Die wässerige *) Blausäure wird so selten zu medicinischen

*) Mit einer Silberlösung von bezeichnetem Gehalte [63 Decigrm. *) auf

*) 1 Decigrm. = $1\frac{3}{5}$ Gran.

Zwecken angewendet, dafs eine Probe für dieselbe kaum ein Bedürfnifs ist, aber das destillirte Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser, beide blausäurehaltige Flüssigkeiten, sind täglich im Gebrauch und es ist für die medicinische Anwendung besonders werthvoll, den Gehalt derselben an diesem wirksamen Bestandtheil unter Umständen mit Bestimmtheit zu kennen. Die beschriebene Probe läfst sich für diesen Zweck mit gleichem Erfolg benutzen.

Das Kirschlorbeerwasser ist in der Regel hell und durchsichtig, das Bittermandelwasser hingegen meistens milchig, durch kleine Oeltröpfchen getrübt und es ist nothwendig, letzteres mit seinem drei- bis vierfachen Volum Wasser zu versetzen, um es hell zu machen, weil man sonst die Grenze der Reaction nicht scharf wahrnehmen kann.

Eine Anzahl Proben mit Kirschlorbeerwasser und Bittermandelwasser aus einer hiesigen Apotheke ergaben für erstere in 10,000 Theilen einen Theil und für das andere in derselben Menge 7½ Theile wasserfreie Blausäure. Man bemerkt leicht, dafs in Beziehung auf das Kirschlorbeerwasser, diese Methode alle andern gewöhnlichen analytischen Bestimmungsmethoden an Schärfe übertrifft, denn $\frac{1}{10000}$ Baryt in einer sauren Flüssigkeit wird durch Schwefelsäure zwar noch angezeigt, aber der vierte Theil des schwefelsauren Baryts bleibt in Auflösung.

5937 Decigrm. Wasser] wurden mittelst der Wage von Hrn. Dr. Fleitmann folgende Bestimmungen ausgeführt :

1) 50 Decigrm. wässerige Blausäure erforderten 44 Decigrm. Silberlösung.

2) 50 Decigrm. erforderten 43½ Decigrm. Silberlösung.

3) 50 Decigrm. derselben Blausäure brauchten von einer ½ pC. Silber haltenden Silberlösung 57,5 CC.

Es berechnen sich aus diesen drei Bestimmungen folgende Zahlen für den Gehalt der geprüften Blausäure an wasserfreier Säure :

	I.	II.	III.
Blausäure	2,92 pC.	2,90 pC.	2,88.

Das untersuchte Kirschlorbeerwasser enthält demnach in 1 Litre = 1000 Grm. Wasser 1 Decigrm., das Bittermandelwasser in derselben Menge 7,5 Decigrm. wasserfreie Blausäure.

Das beschriebene Verfahren dient ferner zur Prüfung des käuflichen Cyankaliums und es hat sich mit Hülfe desselben das unerwartete Resultat ergeben, dafs das nach der von mir beschriebenen Methode dargestellte einen verhältnifsmäfsig geringen Gehalt an Cyankalium besitzt. Von zwei Proben in zwei verschiedenen Operationen dargestelltes Cyankalium, wurde in der einen 63,5 pC., in der andern nur 59,99 pC. Cyankalium gefunden.

Neues Verfahren zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes der atmosphärischen Luft;

von *Justus Liebig.*

Auf dem gegenwärtigen Standpunkte der Gasanalyse könnte es leicht als eine sehr müssige Aufgabe erscheinen, den vortrefflichen Methoden, womit die Hrn. Regnault und Bunsen die Wissenschaft bereichert haben, eine neue hinzuzufügen; allein diese Methoden sind für Personen berechnet, welche mit zusammengesetzten physikalischen Apparaten und Operationen umzugehen wissen; ihre Ausführung setzt eine gewisse Fertigkeit und Geschicklichkeit und einen Aufwand von Zeit voraus, wodurch ihre Anwendung in unzähligen Fällen sehr schwierig, oder beinahe unmöglich gemacht wird, in welchen die Bekanntschaft mit dem Sauerstoff und Kohlensäuregehalt der Luft nützlich wäre.

Ich habe hier im Besonderen einen Physiologen vor Augen, welcher z. B. den Sauerstoff und Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft in einer Reihe von Analysen, welche eine Anzahl von Tagen hindurch täglich gemacht werden müssen, oder einen Techniker, welcher die aus Feuerheerden entweichende Luft, oder einen Arzt, welcher die Luft in einem Krankenzimmer, oder die Wirksamkeit einer Ventilation prüfen will. Eine für diese Zwecke taugliche Methode darf keinen sehr zusammengesetzten Apparat und keine besondere Geschicklichkeit erfordern, sie mufs bei einem gewissen Grad von Genauigkeit rasch und leicht ausführbar seyn.

Diese Bedingungen vereinigt eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, deren aufserordentliches Absorptionsvermögen für Sauerstoffgas längst bekannt ist. Wenn man in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre Kalilauge und sodann eine Auflösung von Pyrogallussäure treten läfst, so mischen sich diese Flüssigkeiten ohne Veränderung. Läfst man aber jetzt eine Blase Sauerstoff oder Luft hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich schwarzroth, beinahe schwarz, und das Sauerstoffgas wird eben so schnell absorbirt, wie kohlensaures Gas von Kalilauge. Die Menge Sauerstoffgas, welche unter diesen Umständen von 1 Gewichtstheil Pyrogallussäure absorbirt wird, ist sehr grofs. Nach den Versuchen von Döbereiner absorbirt 1 Grm. Pyrogallussäure in der ammoniakalischen Lösung 0,38 Grm. oder 260 Cubikcentimeter Sauerstoffgas; diefs ist mehr, als die Menge, welche von 1 Gewichtstheil Natrium bei dessen Uebergang in Oxyd aufgenommen wird, denn diese beträgt nur 236 CC. In einem Versuche, welcher nicht mit besonderer Vorsicht angestellt war, absorbirte 1 Grm. Pyrogallussäure in Kalilauge 189,8 CC. Sauerstoffgas. Da 1 Grm. Kalihydrat (KO, aq.), um in neutrales Carbonat überzugehen, bei 0° C. 192 CC. Kohlensäuregas absorbirt, so ist, wie man sieht, das Absorptionsvermögen der Pyrogallussäure für Sauerstoffgas nicht kleiner, als das

des Kali's für Kohlensäure bei dem Uebergang in kohlensaures Kali.

Die folgenden Resultate, welche mit atmosphärischer Luft erhalten wurden, geben eine Idee von der Genauigkeit, welche mit Hülfe dieser Methode erreichbar ist.

	Volum der Luft nach dem Einbringen der Kalilauge	Volumabnahme nach dem Einbringen der Pyrogallussäure	Volumprocente, Sauerstoffgas
1)	221,5	46,5	20,99
2)	201,0	42,0	20,89
3)	193,0	40,6	21,03
4)	210,0	44,0	20,95
5)	204,5	42,5	20,77
6)	195,0	40,8	20,92
7)	200,0	41,8	20,90
8)	200	41,6	20,80
9)	200	41,5	20,75
10)	236	49,0	20,76
11)	258	54,0	20,93 *).

Von diesen Bestimmungen wurden die dritte von Prof. Buff, die drei letzten von Dr. Strecker, die sechste von

---

*) Mit ausgeathmeter Luft von verschiedenen Personen und theils mit Gallussäure, theils mit Pyrogallussäure angestellt, habe ich folgende Resultate erhalten :

	Luft	Volumabnahme durch Kalilauge	Volumabnahme durch Gallus- od. Pyrogallussäure	Volum des Stickgases
1)	220,0	9,0	36,0	175,0
2)	221,5	9,0	36,2	175,5
3)	200,0	11,0	30,0	158,2
4)	194,0	10,5	29,0	155,0

Hiernach enthält die entsprechende Luft in Versuch

	1.	2.	3.	4.
Kohlensäure	4,09	4,06	5,5	5,41
Sauerstoff	16,36	16,34	15,0	14,95
Stickgas	79,55	79,23	79,1	79,90

Diese Analysen sind nur wegen der Methode angestellt und haben in physiologischer Beziehung keinen Werth.

von Hrn. Faber ausgeführt. Man sieht, dafs diese Bestimmungen den besten Luftanalysen sehr nahe stehen, und ich zweifle keineswegs, dafs sie vollkommen ebenso genau erhalten werden können, wenn zum Ablesen der Volumina, wie diefs bei genauen Messungen gehört, ein Kathetometer benutzt wird; damit verzichtet man freilich auf einen Hauptvortheil, der eben darin besteht, dafs man in einer Stunde ein halbes Dutzend Analysen mit einer für die meisten Fälle ausreichenden Genauigkeit machen kann. Der Grund dieser ungewöhnlichen Genauigkeit, bei allen Fehlern, womit diese Methode behaftet ist, beruht offenbar in ihrer grofsen Einfachheit und in der Schnelligkeit, mit welcher eine Operation beendigt werden kann. Es verschwinden dadurch die Fehler, welche durch einen Wechsel der Temperatur und des Luftdrucks verursacht werden, und der Einflufs der, dieser Methode eigenthümlichen Fehler ist, wie es scheint, nicht gröfser, als der Einflufs der Fehlerquellen bei den vollkommensten Methoden, die wir besitzen.

In den obenerwähnten Analysen ist auf folgende Weise verfahren worden: Die Luft, in welcher der Sauerstoff- und Kohlensäuregehalt bestimmt werden sollte, wurde in graduirten Röhren über Quecksilber gemessen. Diese Röhren fafsten etwa 30 Cubikcentimer, jeder Cubikcentimeter getheilt in 5 Theile, und waren zu $\frac{2}{3}$ mit der Luft gefüllt; zu der abgemessenen Luft wurde jetzt $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{50}$ ihres Volums Kalilauge von 1,4 spec. Gewicht (1 Thl. trocknes Kalihydrat auf 2 Theile Wasser) mittelst einer gewöhnlichen Pipette mit gekrümmter Spitze eingebracht; durch rasches Auf- und Niederbewegen der Mefsröhre in dem Quecksilber wurde die Kalilauge über die ganze innere Fläche der Röhre verbreitet und, wenn keine Raumverminderung mehr wahrzunehmen war, die Volumabnahme abgelesen.

Wenn die Luft vorher durch Chlorcalcium ausgetrocknet wird, so giebt das verschwundene Luftvolumen genau die Kohlensäuremenge in der Luft an; war sie hingegen feucht, so ist

die Bestimmung mit einem Fehler behaftet, welcher auf der Absorption des Wasserdampfes von der starken Kalilauge beruht.

Nachdem die Kohlensäure bestimmt ist, bringt man in dieselbe Röhre zu der Kalilauge, vermittelst einer zweiten Pipette, eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Pyrogallussäure in 5 bis 6 CC. Wasser enthält, und zwar die Hälfte von dem Volumen der Kalilauge. Man verfährt, wie vorher bei der Bestimmung der Kohlensäure, d. h. man sucht durch Schütteln die gemengten Flüssigkeiten auf der inneren Oberfläche der Meſsröhre zu verbreiten und miſst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückgebliebenen Stickgases.

Durch die Mischung der Pyrogallussäurelösung mit der Kalilauge wird diese verdünnt und es entsteht ein Fehler durch die Verminderung ihrer Tension, aber derselbe scheint so auſserordentlich klein zu seyn, daſs er nicht bestimmbar ist. Jedenfalls läſst sich derselbe leicht beseitigen, wenn man nach der Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalt der Pyrogallussäurelösung entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat einbringt und die Auflösung desselben abwartet.

Anstatt der Pyrogallussäure kann man sich mit demselben Erfolg der gewöhnlichen Gallussäure bedienen; ihre Anwendung hat die einzige Unbequemlichkeit an sich, daſs die Absorption des Sauerstoffs längere Zeit, mindestens 1½ bis 2 Stunden, statt ebensoviel Minuten, wie bei Anwendung der Pyrogallussäure erfordert. Die Gallussäure muſs ihrer Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser wegen, vorher in gallussaures Kali verwandelt werden, von welchem man eine kalt gesättigte Lösung anwendet. Wenn diese Flüssigkeit neutral ist, oder einen sehr schwaschen Ueberschuſs an Säure enthält, so hält sie sich an der Luft ohne Veränderung. Ihre Eigenschaft, Sauerstoff aufzusaugen, wird erst wirksam bei einem Ueberschuſs an Alkali.

Wenn die Gallussäure mit der Kalilauge in der Mefsröhre sich gemischt hat, so färbt sich die Flüssigkeit bei Berührung mit der sauerstoffhaltigen Luft dunkelroth; dünne Schichten derselben nehmen eine beinahe blutrothe Farbe an, welche nach einiger Zeit in Braun übergeht. An der Entstehung dieser blutrothen Färbung in der Flüssigkeit, welche beim Schütteln die Wände der Röhre benetzt, kann man sehr deutlich den Gang der Absorption verfolgen; die Operation ist beendigt, wenn diese Färbung sich nicht mehr zeigt. Was die Absorptionsfähigkeit der Gallussäure für Sauerstoffgas betrifft, so weifs man aus den Versuchen des Herrn Chevreul, dafs 1 Grm. Gallussäure in starker Kalilauge gelöst, 290 CC. oder nahe an 0,417 Grm. Sauerstoffgas aufnimmt; in dieser Beziehung steht sie der Pyrogallussäure nicht nach.

Die folgenden Versuche sind mit Gallussäure angestellt :

	Luftvolum nach dem Einbringen der Kalilauge	Volumabnahme nach dem Einbringen der Gallussäure	Volumprocente Sauerstoff
1)	269,5	55,5	20,59
2)	232,0	48,0	20,69
3)	217,0	45,5	20,97
4)	229,0	47,0	20,52
5)	191,0	40,8	21,35
6)	194,2	40,4	20,80
7)	192,5	40,0	20,78
8)	244,0	51,7	21,19.

Die Unterschiede in diesen Bestimmungen sind weit gröfser, als bei Anwendung der Pyrogallussäure, allein sie liegen weniger in dem Verfahren an sich, als wie in den Fehlern, welche durch die Aenderung der Temperatur und des Luftdrucks herbeigeführt werden. In den beiden ersten, in der vierten und achten Analyse wurde die Volumabnahme erst den darauf folgenden Tag gemessen, die Zahlen drücken das Resultat ohne alle Correction des Barometerstandes und der Temperatur aus,

Anstatt der Gallussäure kann auch Gerbsäure unter Umständen angewandt werden; allein das Gemisch von Gerbsäure und Kali absorbirt den Sauerstoff noch weit langsamer, als die Gallussäure. Die Pyrogallussäure, welche man leicht haben kann, ist jedenfalls das beste Absorptionsmittel. Mit einer Unze Pyrogallussäure lassen sich 150 Analysen machen, und ihr Preis steht ihrer Anwendung jedenfalls nicht im Wege.

Herr Dr. Stenhouse hat in den Annalen der Chem. und Pharm. Bd. XLV, S. 1 ein vortreffliches Verfahren zur Darstellung der Pyrogallussäure angegeben; er erhielt durch Sublimation aus dem trocknen wässerigen Extract der Galläpfel, ganz nach der Weise, wie man Benzoësäure aus Benzoëharz darstellt, über 10 pC. von dem Gewicht des Extracts an sublimirter Säure. Wenn sich die Personen, welche sich mit der Darstellung von Lichtbildern beschäftigen, überzeugt haben werden, dafs in vielen Fällen die Pyrogallussäure den Vorzug vor der Gallussäure verdient, so wird die vermehrte Nachfrage nach dieser Säure ihre Bereitung noch gewinnreicher machen *).

Ein Hauptfehler in dem beschriebenen eudiometrischen Verfahren, welcher kaum zu beseitigen ist, liegt in der Schwierigkeit, das Volumen der Luft und die Volumabnahme derselben in Folge der Absorption der Kohlensäure und des Sauerstoffgases, wegen der Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wänden der Mefsröhren genau abzulesen und zu bestimmen. Dieser Fehler wird kleiner, wenn man die Vorsicht gebraucht, zur Analyse nahebei ein gleiches Luftvolum zu verwenden, und wenn auch dieses Verfahren in vergleichenden Analysen ganz zuverlässige Bestimmungen zuläfst, so kann damit das Verfahren

*) Durch trockne Destillation von sog. chinesischen Galläpfeln in kleinen Retorten, welche etwa 5—6 Unzen in groben Stücken fassen, erhält man eine sehr concentrirte Lösung von Pyrogallussäure, welche, im Wasserbade abgedampft, nahe an 15 pC. von dem Gewicht der Galläpfel braungefärbte krystallisirte Pyrogallussäure liefert. d. R.

von Hrn. Dumas und Boussingault, oder das der Hrn. Regnault und Reiset, oder des Hrn. Bunsen für absolute Bestimmungen nicht entbehrt werden.

Es bedarf kaum hervorgehoben zu werden, dafs das beschriebene eudiometrische Verfahren nichts weiter, als eine Anwendung der schönen Beobachtungen ist, welche die Herren Chevreul und Döbereiner über Gallussäure und Pyrogallussäure gemacht haben und dafs das Verdienst der Entdeckung diesen ausgezeichneten Männern angehört.

Ueber das Propylen, einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe $C_n H_n$;

von Capitain *John W. Reynolds*, F. C. S.

Die Formel $C_n H_n$ repräsentirt eine zahlreiche Gruppe von Körpern, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten enthalten und als deren Typus wir das ölbildende Gas $C_4 H_4$ betrachten können.

Dieser Körper war lange Zeit als der einzige seiner Art bekannt, bis Faraday *) in einer 1825 publicirten Untersuchung über eine aus comprimirtem Oelgase abgeschiedene Flüssigkeit die Existenz einer andern Verbindung von gleicher procentigen Zusammensetzung nachwiefs, die sich aber durch die Anzahl der in demselben Volum enthaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalente von jenem unterschied. Seit dieser Zeit haben uns die Fortschritte der Wissenschaft mit einer zahlreichen Reihe ähnlicher Körper bekannt gemacht.

Die hauptsächlichste, wenn auch nicht die einzige Quelle dieser Kohlenwasserstoffe war die Abscheidung der Elemente des Wassers aus den Alkoholen $C_n H_{(n+2)} O_2 = C_n H_n + 2 HO$.

*) Philosoph. Transactions. 1825.

Sie wurden aufserdem in verschiedenen destructiven Destillationsprocessen und bei der Umbildung mehrer mit den Alkoholen verwandter Verbindungen erhalten.

Dieser Mannigfaltigkeit der Entstehungsweisen und überdiefs der Neigung der Alkohole neben einem Kohlenwasserstoffe, der dieselbe Anzahl Kohlenwasserstoffäquivalente wie sie selbst enthält, noch andere metamerische Körper zu bilden, ist es zuzuschreiben, dafs die Reihe $C_n H_n$ an Zahl die Alkohole $C_n H_{(n+2)} O$ beträchtlich übertrifft, wenn sie auch diejenige der Säuren $C_n H_n O_4$ nicht erreicht, mit welchen beide verwandt sind.

Das Resultat der auf den folgenden Seiten beschriebenen Versuche ist die Bildung eines bis jetzt in dieser Reihe fehlenden Gliedes gewesen, dessen Stellung sich am deutlichsten aus der unten aufgeführten Tabelle ergiebt, in welcher alle bis jetzt bekannten Glieder der Reihe $C_n H_n$ mit den entsprechenden Alkoholen, soweit dieselben bis jetzt bekannt, zusammengestellt sind :

Methyl-Alkohol	$C_2 H_4 O_2$	Methylen	$C_2 H_2$
Aethyl-Alkohol	$C_4 H_6 O_2$	Aethylen Aethen Oelbildendes Gas	$C_4 H_4$
» »	»	» »	»
» »	»	Butylen Ditetryl	$C_8 H_8$
Amyl-Alkohol	$C_{10} H_{12} O_2$	Amylen	$C_{10} H_{10}$
» »	»	Caprylen Oleen	$C_{12} H_{12}$
» »	»	»	»
» »	»	Naphthylen Naphthen	$C_{16} H_{16}$
» »	»	»	»
» »	»	Paramylen	$C_{20} H_{20}$
» »	»	»	»
Cetyl-Alkohol	$C_{32} H_{34} O_2$	Cetylene Cetene	$C_{32} H_{32}$
» »	»	»	»
» »	»	Metamylen	$C_{40} H_{40}$
» »	»	»	»

Cerotyl-Alkohol Ceroten	$C_{54}\ H_{56}\ O_2$	Cerotylen Ceroten	$C_{54}\ H_{54}$
„ „	„	„	„
Melissyl-Alkohol Melissin	$C_{60}\ H_{62}\ O_2$	Melissylen Melen	$C_{60}\ H_{60}$.

Ich habe in dieser Tabelle eine Anzahl isomerer Kohlenwasserstoffe nicht aufgeführt, welche in dem Steinkohlentheeröl und in den verschiedenen Arten von Steinöl enthalten seyn sollen, oder sich bei der Destillation der fetten Säuren bilden, weil ihre Stellung in der Reihe noch nicht hinlänglich bestimmt ist; selbst hinsichtlich einiger der hier aufgeführten herrschen immer noch Zweifel.

Das Methylen wurde nur einmal von Dumas und Péligot*) und, wie aus deren Abhandlung hervorgeht, nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten.

Das Aethylen, Aethen oder das ölbildende Gas wird, wie bekannt, durch Abscheidung der Elemente des Wassers aus dem gewöhnlichen Alkohol dargestellt.

Der dem nächsten Gliede in der Tabelle $C_8\ H_8$ entsprechende Alkohol ist nicht bekannt, aber der Kohlenwasserstoff selbst wurde aus der durch Condensation des Oelgases erhaltenen Flüssigkeit, wie vorhin erwähnt, zuerst von Faraday **) dargestellt. Derselbe Körper scheint sich nach Bouchardat ***) unter den Destillationsproducten des Kautschucks vorzufinden, endlich hat Kolbe †) ihn kürzlich als Zersetzungsproduct der Valeriansäure durch die galvanische Säule erhalten.

Das Amylen wurde von Balard ††) näher untersucht, der es durch die Einwirkung von Zinkchlorid auf Amyl-Alkohol oder

*) Ann. Chim. Phys. [2] LXIII, 1.

**) Phil. Trans. 1825.

***) J. Pharm. XXIII, 454.

†) Chem. Society Qu. J. II, 157.

††) Ann. Chim. Phys. [3] XII, 294.

Fuselöl erhielt *). Durch die Wirkung des Zinkchlorids werden auch ferner die Kohlenwasserstoffe Paramylen, zuerst von Cahours **) bei dem entsprechenden Vorgang mit Phosphorsäure erhalten und Metamylen gebildet, deren Formeln durch die Bestimmung ihrer Dampfdichten controlirt wurden.

Das Caprylen ist einer der Kohlenwasserstoffe, welche Faraday ***) durch die destructive Destillation mehrerer fetten Säuren erhielt. Es wurde zuerst unter dem Namen Oleen beschrieben.

Unter den vielen durch Pelletier und Walter †) aus dem Steinöl abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen ist bis jetzt nur einer mit besonderer Aufmerksamkeit studirt worden. Diese Substanz, welche von ihren Entdeckern Naphthen genannt wurde, ist wahrscheinlich $C_{16} H_{16}$. Das Cetylen ist der Kohlenwasserstoff des Cetyl-Alkohols und wurde von Dumas und Péligot ††) bei ihrer Untersuchung des Wallraths entdeckt.

---

*) Derselbe Körper wird auch neben andern Verbindungen bei der Zersetzung von *Amyljodid* durch Zink erhalten. Denn vergleicht man die Zusammensetzung und die Eigenschaften des kürzlich von Frankland unter dem Namen Valeren beschriebenen Körpers (Ch. Soc. Qu. J. III, 30), so kann kein Zweifel obwalten, dafs es nichts anders, als Balard's Amylen ist. Beide Substanzen enthalten dieselben Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff und haben dasselbe spec. Gewicht des Dampfes. Ihre physikalischen Eigenschaften sind identisch und wenn Frankland den Siedepunct etwas niedriger als Balard beobachtete, so wird dieses hinreichend erklärt durch die Annahme, dafs seine Substanz noch Spuren des flüchtigen Amylwasserstoffs enthielt. Das Valeren siedet bei 35°; der Siedepunct von Balard's Amylen ist 39°, welcher vor Kurzem durch Herrn Medlock, der diesen Körper in grofser Menge darstellte, bestätigt wurde.

**) Ann. Chim. Phys. [2] LXX, 81.

***) Diese Annalen Bd. XX, S. 50.

†) Compt. rend. IX, 146.

††) Ann. Chim. Phys. [2] LXII, 1.

Das Cerotylen und Melissylen endlich stammen von den von Brodie *) entdeckten interessanten Wachsalkoholen. Die in der Tabelle angeführten Formeln sind dieselben, welche Brodie ihnen gegeben hat, obgleich es noch zweifelhaft, ob diefs wirklich die richtigen sind, weil sich die fraglichen Substanzen durch die Einwirkung der Wärme veränderten und daher keine Dampfdichtigkeitsbestimmungen gestatteten.

Was nun die der Reihe noch fehlenden Glieder anlangt, so findet sich die erste Lücke zwischen dem ölbildenden Gas und dem Butylen. Der hierher gehörige Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung durch die Formel :

$$C_6 \; H_6$$

ausgedrückt wird, ist es, welchen die folgende Untersuchung hinzugefügt hat und für welchen ich den Namen Propylen vorschlage. Dieser Name ist gleich den Namen der übrigen Glieder der Reihe von dem entsprechenden, in diesem Falle noch unbekannten Alkohol abgeleitet, für welchen Dr. Hofmann, in dessen Laboratorium und unter dessen Leitung die nachstehenden Versuche angestellt wurden, die Benennung Propyl-Alkohol einstweilen angenommen hat.

Darstellung des Propylens.

Es ist bekannt, dafs Alkoholdämpfe, durch eine rothglühende Röhre geleitet, vollständig zersetzt werden und dafs die entstehenden Producte hauptsächlich ölbildendes Gas und Sumpfgas :

$$C_4 \; H_4 \text{ und } C_2 \; H_4$$

sind, wozu aufserdem noch einige flüssige und selbst feste Körper kommen, die indessen noch nicht genauer untersucht sind. Von dem Amyl-Alkohol oder Fuselöl liefs sich erwarten, dafs bei ähnlicher Behandlung auch analoge Producte, nämlich :

$$C_{10} \; H_{10} \text{ und } C_8 \; H_{10}$$

---

*) Phil. Trans. 1849.

entstehen würden und die Untersuchung dieses Punktes war es, welche zur Entdeckung des Kohlenwasserstoffs $C_6 H_6$ — des Gegenstandes dieser Mittheilung — führt.

Der bei der Untersuchung angewandte Apparat war folgender: Ein langes Rohr von hartem Glas wurde in einen Verbrennungsofen gelegt und das eine Ende derselben mit einem Kolben, der Fuselöl enthielt, verbunden, während das andere zuerst durch einen Liebig'schen Kühlapparat ging und dann umgebogen in eine zum Theil mit Wasser angefüllte mehrhalsige Flasche tauchte. Die letztere stand mittelst einer biegsamen Röhre mit einem Gasometer in Verbindung.

Das Rohr wurde nunmehr rothglühend gemacht und alsdann das Fuselöl in dem Kolben eben zum Sieden gebracht. Die entwickelten Dämpfe wurden in der heifsen Röhre rasch zersetzt und veranlafsten eine reichliche Entwicklung von Gas, welches in dem Gasometer aufgefangen wurde.

In der Zwischenflasche sammelte sich gleichzeitig eine ziemliche Quantität Flüssigkeit, welche vorzugsweise aus dem der Zersetzung entgangenen Fuselöl zu bestehen schien — indessen bei näherer Untersuchung auch noch andere flüssige Zersetzungsproducte aufweisen dürfte.

Die Menge und Beschaffenheit des entwickelten Gases hingen wesentlich von der Temperatur des Glasrohres ab. War die Hitze zu grofs, so wurde fast nichts als gewöhnliches Sumpfgas erhalten. Aus diesem Grunde war es unmöglich, statt des Glasrohres eine eiserne Röhre anzuwenden.

War andererseits die Temperatur nicht hoch genug, so ging der gröfste Theil des Fuselöls unzersetzt über und es konnte nur wenig Gas gesammelt werden. Bei richtig geleiteter Operation wurde ein Gas erhalten, welches mit hellleuchtender Flamme verbrannte und mit Chlor oder Brom zusammengebracht, gleich dem ölbildenden Gase augenblicklich die Bildung einer Menge öliger Tropfen veranlafste.

Einige vorläufige Versuche zeigten, dafs das erhaltene gasförmige Product eine Mischung verschiedener Substanzen war, deren Zusammensetzungsverhältnifs, selbst im günstigsten Falle sehr zu schwanken schien und es war daher wenig Hoffnung, auf dem Wege der eudiometrischen Analyse übereinstimmende Resultate zu erhalten. Am geeignetsten schien es, das durch die Einwirkung des Broms auf das unreine Gas erhaltene Product einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen; diefs Verfahren liefs zugleich eine wesentliche Scheidung des Gemenges hoffen.

Bromverbindung.

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise gebildet :

Das Gas wurde in Flaschen gesammelt und unter Schütteln derselben so lange Brom in kleinen Portionen zugefügt, bis die Farbe des letztern nicht mehr verschwand. Auf diese Art erhielt ich eine schwere ölige Flüssigkeit, die mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und dann durch wiederholte Destillation über Aetzkalk gereinigt wurde. Es ist nicht rathsam, diese Verbindung durch directes Einleiten des Gasgemenges in Brom darzustellen, indem sich unter diesen Umständen eine grofse Menge von Substitutionskörpern bilden, welche die Ausbeute des Hauptproductes beträchtlich verringern. Das so erhaltene durchsichtige Oel begann bei 136° C. zu sieden. Der Siedepunct stieg indessen schnell auf 143°, wo das Thermometer während einiger Zeit stationär wurde und sich dann angsam auf 160° erhob, bei welcher Temperatur die noch in der Retorte zurückgebliebene braune Flüssigkeit unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure sich zu zersetzen begann.

Durch wiederholte Destillation wurde zuletzt eine constante Verbindung abgeschieden, die mehr als $\frac{3}{4}$ des Ganzen betrug. Ihre Eigenschaften sind folgende :

Sie ist ein farbloses Oel von einem ätherartigen, etwas knoblauchähnlichen, dem der Flüssigkeit der holländischen Che-

miker sehr verwandten Geruch. Ihr Siedepunct ist 143° C. Bei 20° wird sie noch nicht fest, hat das spec. Gewicht 1,7 und wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und oxydirten Kupferspänen gab folgende Resultate :

I. 0,5709 Grm. Substanz gaben 0,3839 Kohlensäure und 0,1526 Wasser.

II. 0,4811 Grm. Substanz gaben 0,3170 Kohlensäure und 0,1346 Wasser.

III. 0,6305 Grm. Substanz gaben 0,4095 Kohlensäure und 0,1729 Wasser.

Das Brom wurde durch Verbrennung mit Kalk auf die gewöhnliche Art bestimmt :

IV. 0,7934 Grm. Substanz gaben 1,4974 Bromsilber.
V. 0,5115 „ „ „ 0,9640 „

Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	18,33	17,97	17,71	„	„
Wasserstoff	2,96	3,10	3,04	„	„
Brom	„	„	„	78,58	79,07.

Die einfachste aus diesen Zahlen abzuleitende Formel ist :

$$C_3\ H_3\ Br.$$

	berechnet		gefunden
3 Aeq. Kohlenstoff	18,00	18,13	18,00
3 „ Wasserstoff	3,00	3,02	3,04
1 „ Brom	98,26	78,85	78,83
	99,26	100,00	99,87.

Die Bestimmung der Dampfdichtigkeit beweist indessen, dafs diese Formel verdoppelt werden mufs, wenn wir annehmen, dafs die Elemente ähnlich wie die der entsprechenden Verbindung in der Reihe des ölbildenden Gases geordnet sind :

Gewicht des Ballons mit trockner Luft . . . 33,2504 Grm.
Temperatur der Wage . . . . 22,25 C.

Barometerstand . . . . 759,4 mm.
Temperatur beim Zuschmelzen . . . . 198 C.
Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons . . 34,0879 Grm.
Barometerstand . . . . 759,0 mm.
Volum der im Ballon zurückgebliebenen Luft . 4,0 CC.
Volum des den Ballon füllenden Quecksilbers . 204,5 CC.

Die aus diesen Daten abgeleitete Dampfdichte ist 7,3098, welche, mit dem berechneten Werthe verglichen, beweist, dafs die Formel unserer Verbindung : C_6 H_6 Br_2 seyn mufs.

6 Aeq.	Kohlenstoff	=	6 Vol.	=	4,9920
6 „	Wasserstoff	=	12 „	=	0,8316
2 „	Brom	=	4 „	=	22,1776
					28,0012.

Dividiren wir diese Zahlen durch 4, so haben wir :

		berechnet	gefunden
28,0012 : 4	=	7,0003	7,3098.

Der Ueberschufs der gefundenen über die berechnete Zahl kommt wahrscheinlich von der theilweisen Zersetzung des Dampfes, in Folge deren sich eine kleine Menge Kohle in dem Ballon abgesetzt hat.

Wenn wir für den analogen Körper in der Reihe des ölbildenden Gases den Namen bromwasserstoffsaures Bromacetyl annehmen, so können wir unsern Körper als bromwasserstoffsaures Brompropionyl bezeichnen und durch die Formel :

$$C_6\ H_5\ Br,\ H\ Br$$

ausdrücken.

Wurde das oben beschriebene Oel mit einer alkoholischen Lösung von Kali destillirt, so schied sich eine ziemliche Menge Bromkalium aus, während ein Destillat überging, aus dem sich beim Zusatze von Wasser eine schwere farblose und sehr bewegliche Flüssigkeit absonderte, äufserst flüchtig und von einem eigenthümlichen Geruch nach faulen Fischen.

Diese Substanz wurde über Chlorcalcium getrocknet und

durch Destillation über Aetzkalk gereinigt. Da ihr Siedepunct nicht beständig war, so wurde sie wiederholt mit alkoholischer Kalilösung behandelt, was indessen die Unbeständigkeit des Siedepuncts nur zu vermehren schien.

Die ganze Flüssigkeit wurde defshalb durch Destillation in Fractionen getheilt, deren Siedepunkte zwischen 45 und 56°, 56 und 60° und endlich zwischen 60 und 70° fielen.

Die Analyse dieser Destillate gab folgende Resultate :

I. 0,6495 Grm. Substanz, zwischen 45—56° siedend, gaben 0,6893 Grm. Kohlensäure und 0,2348 Grm. Wasser.

II. 0,4207 Grm. Substanz, zwischen 56—60° siedend, gaben 0,4516 Grm. Kohlensäure und 0,1580 Grm. Wasser.

III. 0,4543 Grm. Substanz, zwischen 60—70° siedend, gaben 0,5134 Grm. Kohlensäure und 0,1891 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	29,06	29,26	30,88
Wasserstoff	4,03	4,17	4,62.

Die Zahlen der Analyse I. schliefsen sich genau der Formel $C_6 H_5 Br$ an :

		berechnet		gefunden
6 Aeq.	Kohlenstoff	36,00	30,18	29,06
5 „	Wasserstoff	5,00	4,19	4,03
1 „	Brom	78,28	65,62	„
		119,26	99,99.	

Mit dem Siedepunkt steigt zugleich das Verhältnifs des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, was zu dem Schlusse berechtigt, dafs die Einwirkung des Kali's zuerst die Bildung des Körpers $C_6 H_5 Br$ hervorruft und dafs alsdann Verbindungen entstehen, welche an der Stelle des Broms mehr oder weniger Sauerstoff enthalten. Die Formel des zweiten Körpers möchte

etwa C_6 H_5 O, C_6 H_5 Br (Propionyl-Oxybromid) seyn und in 100 Theilen :

Kohlenstoff	42,78
Wasserstoff	5,94

enthalten.

Der grofse Verlust, welchen ich durch die wiederholte Destillation, um einen constanten Siedepunkt zu erhalten, erlitten hatte, liefs mir so wenig Substanz übrig, dafs es unmöglich wurde, die Natur derselben bestimmter festzustellen.

Chlorverbindung.

Diese Verbindung wurde erhalten, als man das durch die Zersetzung des Fuselöls entstandene Gasgemenge in einem Glasballon mit Chlor zusammenbrachte. Die Vereinigung fand unter Wärmeentwicklung statt und in der untergestellten Flasche sammelte sich eine der Bromverbindung ähnliche, schwere, ölige Flüssigkeit. Diese wurde über Chlorcalcium getrocknet, über Aetzkalk rectificirt und zuletzt durch fractionirte Destillation, constant zwischen 100 und 103° C. siedend, erhalten *).

Zwei Chlorbestimmungen gaben folgende Zahlen :

I. 0,4618 Grm. Substanz gaben 1,1694 Grm. Chlorsilber.

II. 0,3659 Grm. Substanz gaben 0,9256 Grm. Chlorsilber.

Procente :

	I.	II.
Chlor	62,64	62,55.

Die Formel : C_6 H_6 Cl_2 verlangt :

---

*) Die hier erhaltene Portion mit constanter Siedetemperatur war viel kleiner, als die bei der Bromverbindung gewonnene, indem sich eine gröfsere Menge Substitutionsproducte bildete. Es ist durchaus nöthig, die Einwirkung des Chlors bei Abschlufs der Lichtstrahlen stattfinden zu lassen. Nur so erhält man das erste Product der Reaction.

		Theorie		Mittel der Versuche
6 Aeq.	Kohlenstoff	36,0	31,85	„
6 „	Wasserstoff	6,0	5,30	„
2 „	Chlor	35,5	62,83	62,59
		77,5	99,98.	

Bei der Behandlung dieser Verbindung mit einer alkoholischen Kalilösung, schien eine ähnliche Zersetzung, wie bei der Bromverbindung, stattzufinden.

Die vollkommene Analogie in der Zusammensetzung und dem Verhalten der eben beschriebenen Körper mit den entsprechenden Gliedern in der Reihe des ölbildenden Gases:

$$C_4\ H_4\ Br_2 \qquad C_6\ H_6\ Br_2$$
$$C_4\ H_4\ Cl_2 \qquad C_6\ H_6\ Cl_2$$

scheinen uns zu dem Schlusse zu berechtigen, dafs der Körper welcher sich in unserem Falle mit Brom und Chlor verband, der Kohlenwasserstoff $C_6\ H_6$ seyn müsse. Das Verhältnifs des Propylens in dem aus Fuselöl erhaltenen Gasmenge betrug in günstigen Fällen etwa die Hälfte desselben. Der Gasrückstand, welcher von Brom nicht absorbirt wurde, schien hauptsächlich aus Sumpfgas zu bestehen. Dieser Punkt bedarf indessen einer genaueren Untersuchung, welche ich in der Kürze vorzunehmen gedenke. Auch beabsichtige ich zur Reindarstellung des Kohlenwasserstoffs $C_6\ H_6$ sein Verhalten gegen Terpentinöl oder andere Lösungsmittel zu prüfen, um wo möglich das Gas selbst der eudiometrischen Analyse unterwerfen zu können.

Erwägt man die Zusammensetzung der Körper

$$C_6\ H_5\ Br \text{ und } C_6\ H_5\ Cl,$$

so leuchtet ein, dafs sie sich als in die Allylreihe gehörig betrachten lassen und es wäre denkbar, dafs die Einwirkung von Schwefelkalium und Schwefelcyankalium auf dieselben die Bildung einerseits von Knoblauchöl, andererseits von Senföl, d. h. von Schwefelallyl und von Schwefelcyanallyl veranlassen könne.

$$C_8H_5Br + KS = C_8H_5S + KBr$$
$$C_6H_5Br + KC_2NS_2 = C_6H_5C_2NS_2 + KBr.$$

Ich beabsichtige diese Frage zum Gegenstand einer ferneren Untersuchung zu machen und bei dieser Gelegenheit zugleich das Mangelhafte der vorstehenden Versuche zu ergänzen.

Beitrag zur qualitativen Unterscheidung von Zinn, Antimon und Arsenik;

von *Th. Fleitmann.*

Obgleich die analytische Chemie sehr reich an Erkennungsmitteln ist, die zur Unterscheidung von Zinn, Antimon und Arsenik dienen können, so ist mir doch kein Verfahren bekannt, das mit derjenigen Leichtigkeit und Schnelligkeit jene drei Metalle neben einander zu erkennen erlaubt, wie wir es für die meisten übrigen Metalle im Stande sind. Das häufige Zusammenvorkommen der drei Metalle macht aber den Besitz einer schnellen Unterscheidungsweise sehr wünschenswerth. Das in Folgendem beschriebene Verfahren mag als ein kleiner Beitrag hierzu betrachtet werden.

Was zunächst die Nebeneinandererkennung von Zinn und Antimon betrifft, so gründet sich dieselbe auf die Löslichkeit des metallischen Zinns in starker Salzsäure einerseits und die Unlöslichkeit der, nach der Mars'shen Methode erhaltenen Antimonflecken in unterchlorigsaurem Natron andererseits.

Versetzt man die schwach salzsaure Lösung der beiden Metalle mit etwas metallischem Zink, so werden beide Metalle, das Antimon unter Entwicklung von Antimonwasserstoff, gefällt. Nimmt man die Fällung in einem kleinen Wasserstoffentwick-

lungsapparat vor, so erkennt man mit Leichtigkeit das Antimon an den schwarzen, in unterchlorigsaurem Natron unlöslichen Flecken, die es auf einer Porcellanschale erzeugt. Kocht man nachher das gefällte Metallpulver von Zinn und Antimon mit starker Salzsäure, so löst sich nur das Zinn, und zwar als Zinnchlorür, das nach gehöriger Verdünnung mit Wasser (oder Schwefelwasserstoffwasser) an dem braunschwarzen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff erkannt wird. Beide Reactionen erleiden durch die Gegenwart von Arsenik keine Veränderung.

Die Erkennung des Arsens neben Antimon beruht auf einem bemerkenswerthen Unterschied, den diese beiden Metalle gegen Wasserstoff im Entstehungsmomente zeigen, wenn letzterer aus einer alkalischen Flüssigkeit entwickelt wird.

Erhitzt man eine stark alkalische Antimonlösung mit metallischem Zink, so tritt unter Fällung von Antimon eine lebhafte Entwicklung von reinem Wasserstoff ein, das nicht die geringste Reaction auf Antimonwasserstoff zeigt. Versetzt man dagegen eine arseniksäurehaltende Substanz mit Kali im Ueberschufs und etwas feinzertheiltem Zink (Zinkfeilspäne), so erhält man beim Erwärmen ein Wasserstoffgas, das mit Arsenwasserstoff sehr reich beladen ist. Man erkennt die Anwesenheit des letzteren am einfachsten, indem man ein mit salpetersaurem Silberoxyd getränktes Papierstreifchen mittelst Glasstab und Kork in einiger Entfernung über das arsenikhaltende Gemisch von Kalilauge und Zink bringt. Man erhält bei den geringsten Mengen Arsenik eine deutliche Schwärzung.

Leider ist die Entwicklung des Wasserstoffgases zu schwach, um die gewöhnliche Mars'she Probe mit demselben zu gestatten. Ich habe diesem Mangel dadurch abzuhelfen gesucht, dafs ich in einem zweiten Gefäfs reines Wasserstoffgas entwickelte und dasselbe in das Gefäfs mit Zink und Kali leitete. Ich erhielt auf diese Weise mit einem Tropfen einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure noch deutliche Spiegel, sowohl

mittelst der Flamme auf einer Porcellanplatte, als durch Erhitzen im Glasrohr; doch steht das so ausgeführte Verfahren, nachdem es den Werth der Einfachheit verloren, dem ausgezeichneten Verfahren von Fresenius und Babo in jeder Beziehung unzweifelhaft nach.

Ausgegeben den 21. December 1850.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVII. Bandes zweites Heft.

Ueber die Diffusion von Flüssigkeiten;

von *Th. Graham.*

(Fortsetzung von Seite 89 des Januarheftes.)

Die Analogie zwischen der Diffusion von Flüssigkeiten und der von Gasen hat sich in jeder Beziehung gezeigt, in welcher sie untersucht worden ist. Gemischte Salze diffundiren unabhängig von einander, wie gemischte Gase; in eine Wasseratmosphäre, die bereits Salz gelöst enthält, gerade so, wie in reines Wasser. Die Verschiedenheit der Diffusion gestattet bei Flüssigkeiten wie bei den Gasen sowohl mechanische als chemische Trennungen. Es bleibt nur noch zu ermitteln, ob das Diffusionsvermögen von den verschiedenen Salzen in einem bestimmten Verhältnifs zu einander steht, gleich wie sich bei den Gasen gezeigt hat, dafs einfache Proportionen zwischen der Diffusionsschnelligkeit und dem spec. Gewicht existiren.

Um eine Gleichmäfsigkeit in den Umständen, namentlich in der Temperatur zu erreichen, schien es vortheilhaft, stets eine grofse Menge von gleichzeitigen Beobachtungen zu machen. Die in Form und Gröfse ganz gleichen Solutionsflaschen zu diesem Zweck waren in Formen gegossen worden. Dieselben

fafsten ungefähr 4 Unzen und hätten eine 1,2 Zoll weite Oeffnung, die mittelst eines schwach conisch gedrehten, 0,5 Zoll hineingehenden Holzstöpsels verschlossen werden konnte. Es erwies sich als vortheilhaft, die Flaschen nur bis auf 0,5 Zoll unterhalb der Oeffnung der Flasche mit Salzlösung zu füllen. Zur genauen Einhaltung dieser Höhe diente ein schmales Messingplättchen, an dem ein 0,5 Zoll abwärts reichender Stift befestigt war. Dasselbe wurde, mit dem Stift nach unten, auf die Oeffnung des Glases gelegt und alsdann die Lösung so lange eingegossen, bis der Stift den Spiegel derselben berührte. Nach Abnahme des Messingplättchens wurde der übrige Theil des Halses, mit Hülfe des oben beschriebenen kleinen Flofses, mit destillirtem Wasser aufgefüllt. Das Wassergefäfs, in welchem das Solutionsglas stand, wurde wie früher mit Wasser so weit aufgefüllt, dafs das Glas vollkommen bis zur Höhe eines Zolles bedeckt wurde. Die Wasseratmosphäre betrug an 8750 Grs. oder beinahe 20 Unzen. Das Wassergefäfs wurde, um Verdunstung zu verhüten, mit einer Glasplatte bedeckt. Zuweilen wurden 80 bis 100 Zellen zu gleicher Zeit in Arbeit genommen. Die Versuchsdauer war stets 7 Tage, wenn sie nicht besonders erwähnt wird.

Diffusion von Kali- und Ammoniaksalzen.

Es wurden von den verschiedenen Salzen in reinem Zustand Lösungen in 4 durch Gewicht bestimmten Verhältnissen gemacht, nämlich 2, 4, 6⅔ und 10 Theile Salz auf 100 Wasser. Das spec. Gewicht der Lösungen wurde mit Hülfe eines Spec.-Gewichts-Gläschens bei 15°,5 bestimmt. Die Diffusion geschah häufig bei zwei verschiedenen Temperaturen, einmal bei der Lufttemperatur, die glücklicherweise während den meisten Versuchen aufserordentlich constant war, und sodann bei einer niederen Temperatur, die in einem verschlossenen Kasten von grofsen Dimensionen durch eingelegte Eismassen erzeugt wurde.

Die bei der künstlichen Temperatur erhaltenen Zahlen sind offenbar weniger genau, als die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen, besitzen aber dennoch bedeutenden Werth. Gewöhnlich wurden von jeder Lösung drei Versuche bei gewöhnlicher Temperatur, auf zwei Versuche bei der niederen gemacht.

Zunächst wurden kohlensaures und schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak diffundirt. Die Versuchsdauer war 7 Tage; die durch ein in der Nähe der Wassergefäfse angebrachtes Thermometer beobachteten Temperaturen waren 18°,0, 18°,3, 17°,5, 17°,2, 17°,2, 17°,5, 18°,3, 18°,8, im Mittel 18°.

	Theile Salz auf 100 Wasser	Spec. Gew. bei 15°,5	Bei 18°		Bei 1°,1	
			Versuche	Mittel	Versuche	Mittel
Kohlens. Kali	2	1,0178	5,36; 5,55	5,45	3,80; 3,91	3,85
	4	1,0347	10,39; 10,11	10,25	6,99; 7,19	7,09
	6⅔	1,0572	16,50; 16,46; 17,05	16,67	11,42; 11,08	11,25
	10	1,0824	24,42; 24,94; 24,70	24,69	„	„
Schwefels. Kali	2	1,0155	5,62; 5,42	5,52	3,93; 3,98	3,95
	4	1,0318	10,49; 10,65	10,57	7,50; 7,31	7,40
	6⅔	1,0512	17,07; 16,89; 17,54	17,17	11,62; 11,71	11,66
	10	1,0742	23,4; 23,59; 23,88	23,62	„	„
Schwefels. Ammoniak	2	1,0117	5,71; 5,45	5,58	3,73; 3,79	3,76
	4	1,0229	10,72; 10,30	10,51	7,54; 7,86	7,70
	6⅔	1,0369	17,28; 16,28; 16,80	16,79	10,94; 10,98	10,96
	10	1,0529	21,86; 22,49; 22,25	22,20	„	„

Das Diffusionsproduct wurde durch Abdampfen des Wassers von jedem Wassergefäfs für sich erhalten; das Resultat ist in Grains ausgedrückt.

Bei Vergleichung der Mittel der vorliegenden Versuche wird man sogleich bemerken, dafs die drei Salze sich in ihrer Diffusion sehr gleich sind, namentlich in den Lösungen von geringerem Gehalt. Die Lösungen von 2, 4, 6⅔ und 10 pC. Gehalt ergaben folgende Mittel:

	Bei 18°				Bei 1°,1		
	2	4	$6\frac{2}{3}$	10	2	4	$6\frac{2}{3}$
Kohlensaures Kali . .	5,45	10,25	16,67	24,69	3,85	7,09	11,25
Schwefelsaures Kali .	5,52	10,57	17,17	23,62	3,95	7,40	11,66
Schwefels. Ammoniak.	5,58	10,51	16,79	22,20	3,76	7,70	10,96

Die diffundirten Mengen sind für die höhere Temperatur sehr gleich bei den verschiedenen Salzen, mit Ausnahme der 10 Procent haltigen Lösungen, bei denen einige Abweichung stattfindet. Diese letzte Thatsache bestätigt unsere Vermuthung, dafs die Diffusion von Salzen in verdünnten Lösungen am gesetzmäfsigsten seyn werde. Einige von den bei niederer Temperatur erhaltenen Unregelmäfsigkeiten sind offenbar zufälliger Art.

Neutrales chromsaures und essigsaures Kali wurden bei einer Temperatur von 17,2 bis 18°,3, Mittel 17°,7 diffundirt. Es ist diefs beinahe dieselbe Temperatur, wie die höhere in den vorhergehenden Versuchen.

	Theile Salz auf 100 Wass.	Spec. Gew. bei 15°,5	Versuche	Mittel
Chromsaures Kali .	2	1,0158	5,79; 5,66; 5,86	5,77
"	4	1,0313	11,10; 11,35; 11,13	11,19
"	$6\frac{2}{3}$	1,0512	17,76; 17,72; 17,32	17,60
"	10	1,0750	24,49; 24,92; 24,85	24,75
Essigsaures Kali . .	2	1,0095	5,93; 5,75; 5,88	5,85
"	4	1,0184	10,55; 10,56; 10,98	10,70
"	$6\frac{2}{3}$	1,0306	16,53; 16,06; 16,84	16,48
"	10	1,0447	24,27; 24,82; 25,46	24,85

Wir haben bei diesen beiden Salzen dieselbe nahe Uebereinstimmung in den Diffusionsproducten, und zwar erstreckt sie sich hier bis auf die 10 Procent haltige Lösung.

	1	2	$6\frac{2}{3}$	10
Chromsaures Kali	5,77	11,19	17,60	24,75
Essigsaures Kali	5,85	10,70	16,48	24,85.

Die 10procentige Lösung der beiden Salze kommt nahe überein mit der kohlensauren Kalilösung derselben Concentration, die 24,69 Grs. lieferte. Auch ist bei den Lösungen von geringerem Salzgehalt die Abweichung von der vorhergehenden Gruppe von Salzen unbedeutend.

Ein anderes Paar von Salzen wurde zu gleicher Zeit bei zufällig um 0°,2 von einander abweichenden Temperaturen diffundirt :

	Theile Salz auf 100 Wasser	Spec. Gew. bei 15°,5	Bei 17°,2 bis 17°,4	
			Versuche	Mittel
Doppelt kohlens. Kali	2	1,0129	5,74; 5,77; 5,91	5,81
„	4	1,0252	10,75; 11,16; 11,13	11,01
Doppelt chroms. Kali	2	1,0139	5,64; 5,73; 5,59	5,65
„	4	1,0273	11,55; 11,54; 11,39	11,49

Auch hier kommen sich die beiden Salze in der Diffusion sehr nahe.

	2	4
Doppelt kohlensaures Kali	5,81	11,01
Doppelt chromsaures Kali	5,65	11,49.

Es ist sonderbar, dafs Salze von so verschiedener Constitution und so verschiedenem Atomgewicht wie das chromsaure und doppelt kohlensaure Kali in der Diffusion gleich sind. Das doppelt kohlensaure Kali zeigt eine grofse Analogie mit dem einfach kohlensauren Salz, kommt aber noch mehr mit dem essigsauren Salz überein. Es geht hieraus klar hervor, dafs Gleichheit oder Aehnlichkeit in der Diffusion nicht auf isomorphe Gruppen beschränkt sind.

Die salpetersauren Salze des Kalis und Ammoniaks haben sich bereits bei zwei verschiedenen Temperaturen als gleich diffusibel erwiesen. Sie wurden nochmals in denselben Lösungsverhältnissen, wie die vorhergehenden Salze, bei einer Temperatur von 17,2 bis 20°,2 diffundirt.

	Theile Salz auf 100 Wasser	Spec. Gewicht bei 15°,5	Versuche	Mittel
Salpetersaures Kali	2	1,0123	7,34; 7,58; 7,49	7,47
"	4	1,0243	13,66; 14,24; 14,02	13,97
"	6⅔	1,0393	22,11; 22,94; 22,05	22,37
"	10	1,0581	32,06; 32,90; 32,50	32,49
Salpeters. Ammoniak	2	1,0080	7,85; 7,71; 7,64	7,73
"	4	1,0154	14,20; 14,79; 14,45	14,48
"	6⅔	1,0256	23,66; 23,35; 22,22	22,74
"	10	1,0375	34,94; 33,49; 34,23	34,22

Die Lösung des salpetersauren Ammoniaks wurde zur Bestimmung vorsichtig bei einer, 48° nicht übersteigenden Temperatur abgedampft, um jeden Verlust durch Verflüchtigung oder Zersetzung zu vermeiden.

	2	4	6⅔	10
Salpetersaures Kali	7,47	13,97	22,37	32,49
Salpetersaures Ammoniak	7,73	14,48	22,74	34,22.

Obgleich diese beiden Salze sehr nahe übereinstimmen, so ist es doch wahrscheinlich, dafs weder die Diffusion von diesen, noch von anderen absolut dieselbe ist.

Das salpetersaure Ammoniak zeigt ein etwas gröfseres Diffusionsvermögen, als das salpetersaure Kali; der Unterschied nimmt mit dem Salzgehalt zu. Sie sind beide bedeutend diffusibler als die 7 vorhergehenden Salze.

Vergleichende Versuche mit den beiden isomorphen Chloriden des Kaliums und Ammoniums gaben folgende Resultate :

	Theile Salz auf 100 Wasser	Spec. Gew. bei 15°,5	Bei 19° Versuche	Bei 19° Mittel	Bei 18° Versuche	Bei 18° Mittel
Chlor-kalium	2	1,0127	7,83; 7,72	7,70	8,03; 7,89	7,96
	4	1,0248	15,22; 15,59	15,29	15,21; 14,82	15,01
	$6\frac{2}{3}$	1,0401	24,88; 24,64	24,87	24,83; 24,62	24,72
	10	1,0592	36,23; 37,63	36,93	—	—
Chlor-ammonium	2	1,0061	7,10; 8,52	7,81	7,10; 7,24	7,17
	4	1,0118	14,55; 14,64	14,60	13,91; 14,91	14,41
	$6\frac{2}{3}$	1,0190	24,30	24,30	24,12; 24,13	24,12
	10	1,0272	36,53	36,53	—	—

Diese beiden Salze kommen sehr nahe überein und stehen offenbar in Beziehung zu den vorhergehenden, salpetersauren Salzen. Die Menge des diffundirten Chlorammoniums wurde durch Abdampfen bestimmt, was sehr lästig ist und wegen der Flüchtigkeit und Neigung desselben zum Effloresciren Fehler herbeiführen mag. Es würde einfacher und genauer seyn, diese und andere Chloride, zur Vermeidung des Abdampfens, mittelst einer titrirten Silberlösung zu bestimmen:

	2	4	$6\frac{2}{3}$	10
Chlorkalium	7,70	15,29	24,87	36,93
Chlorammonium	7,81	14,60	24,30	36,53.

Die diffundirten Mengen dieser beiden Chloride stehen in viel genauerem Verhältnifs zu dem Gehalt der Lösungen, als bei irgend einem der vorhergehenden Kalisalze. So verhalten sich die diffundirten Mengen der 2 und 10procentigen Lösung von Chlorkalium wie 7,70 : 36,93; d. i. wie 2 : 9,6 oder sehr nahe wie 2 : 10. Chlornatrium verhält sich, wie wir gesehen haben, in dieser Beziehung ganz gleich; andere Salze dagegen verlieren bedeutend an Diffusibilität mit zunehmendem Salzgehalt. Es ist möglicherweise eine Folge der Krystallisations-Anziehung, wie wir bereits oben erwähnten, die in concentrirten Lösungen zur Wirkung kommt und der Diffusion Widerstand leistet.

Versuche mit chlorsaurem Kali wurden bei einer Temperatur von 17,2 bis 18°,3, Mittel 17°,75 gemacht:

	Theile Salz auf 100 Wasser	Spec. Gew. bei 15°,5	Bei 17°,75	
			Versuche	Mittel
Chlorsaures Kali	2	1,0129	6,97; 7,54; 7,16	7,22
» »	4	1,0246	13,03; 13,64; 13,27	13,31
» »	6⅜	1,0395	21,30; 20,29; 20,76	20,78

Die Lösungen von chlorsaurem Kali müssen zur Trockne verdampft und der Rückstand bei einer Temperatur getrocknet werden, die 100° nicht übersteigt; im anderen Fall kann sich eine beträchtliche Menge von Chlorkalium bilden. Von der 4procentigen Lösung haben wir 13,27 Grs. Diffusionsproduct und von der entsprechenden Lösung des salpetersauren Salzes 13,97 Grs. Letztere Quantität wurde indefs bei einer 1°,8 höheren Temperatur erhalten, als die vorhergehende. Es bleibt fraglich, ob nicht das chlorsaure Kali zu der Salpetergruppe gehört. Seine Diffusion ist indefs durch irgend eine secundäre Ursache, wie geringere Löslichkeit und schnellere Erreichung des Sättigungspunctes, modificirt worden.

Es ist sicherlich wahr, dafs die Gleichmäfsigkeit der Diffusion mit der Verdünnung der Lösung zunimmt. Diefs erhellt, wenn man die Diffusion der 4procentigen Lösungen der Gruppe der schwefelsauren Salze mit der der 2procentigen derselben Salze vergleicht:

	4	2
Kohlensaures Kali . . .	10,27	5,45
Schwefelsaures Kali . .	10,57	5,52
Schwefelsaures Ammoniak	10,51	5,58
Essigsaures Kali . . .	10,70	5,85
Doppeltkohlensaures Kali .	11,01	5,81
Chromsaures Kali . . .	11,19	5,77
Doppeltchromsaures Kali .	11,49	5,65.

Während die 4procentigen Lösungen von 10,27 zu 11,49 Grs. variiren, oder von 100 zu 111,8, variiren die 2procentigen von 5,45 zu 5,85 Grs., oder von 100 zu 107,3.

Da es sich erwies, dafs von verdünnten Lösungen die gröfste Gleichmäfsigkeit in der Diffusion zu erwarten sey, so wurde eine Reihe von Versuchen mit den vorhergehenden Salzen in 1procentiger Lösung wiederholt, unter Hinzuziehung von essigsaurem Kali, das zur selben Klasse zu gehören schien. Die Versuche wurden in einem Keller gemacht, dessen Temperatur beinahe constant war, indem dieselbe während 7tägiger Dauer der Versuche allmählig von 15 auf 14°,4 sank. Von jedem Salz wurden 8 Gläser diffundirt und der Inhalt von 4 Wassergefäfsen zugleich eingedampft.

Kohlensaures Kali gab 10,42 und 10,59 Grs. Diffusionsproduct, im Mittel 10,75 oder 2,69 für eine Zelle.

Essigsaures Kali lieferte, nach Behandlung des Diffusionsproducts mit Salzsäure 8,30 und 8,04 Grs. Chlorkalium, entsprechend 10,91 und 10,57 Grs. essigsaurem Kali, im Mittel 10,74 Grs. oder 2,68 für eine Zelle. Die Diffusion der Salze ist hiernach auffallend gleich :

Kohlensaures Kali	2,63 Grs.
Schwefelsaures Kali	2,69 „
Essigsaures Kali	2,68 „

Eine 1procentige Lösung von neutralem chromsauren Kali gab 11,28 und 11,35 Grs., Mittel 11,31 Grs. oder 2,83 Grs. für eine Zelle. Es wurde in dem diffundirten Salz ein nicht unbedeutender Gehalt an grünem Chromoxyd wahrgenommen. Die zersetzende Wirkung der Diffusion scheint in der That sehr weit zu gehen.

Das doppeltkohlensaure Kali gab 8,83 und 8,35 Grs. Chlorkalium, entsprechend 11,25 und 11,21 Grs. doppeltkohlensaurem Kali, im Mittel 11,23 Grs. oder 2,81 Grs. für eine Zelle.

Das doppeltchromsaure Kali gab 11,54 und 11,49 Grs. diffundirtes Salz, im Mittel 11,51 Grs. oder 2,88 Grs. für eine Zelle. Diese letzten drei Salze gaben alle ein gröfseres Diffusionsproduct, als die vorhergehenden drei, während sie unter sich sehr gut übereinstimmen. Es ist zweifelhaft, ob dieser Ueberschufs durch eine theilweise Zersetzung während der Diffusion verursacht wird, die von solcher Art seyn kann, dafs sie die wirkliche oder scheinbare Diffusion bei jedem derselben vergröfsert, oder ob er einen eigenthümlichen Charakter dieser kleinen Gruppe andeutet, zu der, wie man später sehen wird, Ferridcyankalium gezählt werden mufs, während das Ferrocyankalium zu der anderen Gruppe gehört:

Chromsaures Kali . . .	2,83	Grs.
Doppeltkohlensaures Kali	2,81	„
Doppeltchromsaures Kali	2,88	„

Die Abweichung von zwei so sehr isomorphen Salzen, wie schwefelsaures und chromsaures Kali in dem Verhältnifs von 100 : 105,2 ist gewifs merkwürdig, es sey denn, dafs sie einer geringen Zersetzung des letzteren zuzuschreiben ist.

Ferro- und Ferridcyankalium.

Von diesen beiden Salzen wurde blofs eine 1procentige Lösung diffundirt. Die Versuchsdauer war wie gewöhnlich 7 Tage; die mittlere Temperatur 12°,5. Beim Abdampfen des Inhalts der Wasserbehälter wurden beide Salze theilweise zersetzt, so dafs es nothwendig war, die Menge des Diffusionsproducts durch eine Kalibestimmung zu ermitteln. Acht Zellen wurden für das eine Salz gebraucht, sechs für das andere; zur Bestimmung des Diffusionsproducts wurde der Inhalt von zwei Wassergefäfsen vereinigt.

Das Diffusionsproduct von Ferrocyankalium betrug 5,02, 5,22, 5,02 und 5,2 Grs. wasserfreies Salz; im Mittel 5,12 Grs. oder für eine Zelle 2,56 Grs.

Das Diffusionsproduct von Ferridcyankalium war 5,54, 5,64 und 5,36 Grs., im Mittel 5,51 Grs. oder für *eine* Zelle 2,75 Grs.

Drei Zellen mit einer schwefelsauren Kalilösung von gleichem Gehalt, die 7 Tage lang bei einer 0°,5 niedrigeren Temperatur diffundirten, gaben 2,56, 2,53 und 2,62 Grs., im Mittel für eine Zelle 2,57 Grs., eine Zahl, welche der für Ferrocyankalium beinahe gleichkommt. Ferridcyankalium ist dagegen deutlich diffusibler, im Verhältnifs von 107,6 zu 100 und stellt sich mit dem doppeltkohlensauren und doppeltchromsauren Kali in eine Reihe. Ferridcyankalium ist wiederum ein Salz, welches wahrscheinlich, wie die bereits betrachteten Salze, eine geringe Zersetzung erleidet.

Schwefelsaures Kali	2,57 Grs.	bei	12°
Ferrocyankalium .	2,56 „	„	12°,5
Ferridcyankalium .	2,57 „	„	12°,5.

Es mögen nun die Salze von der Klasse des Salpeters in derselben Weise verglichen werden. Ich füge eine dritte Reihe von Resultaten, die ich mit einer 1procentigen Lösung erhalten habe, den vorigen hinzu. Die Temperatur bei dieser neuen Versuchsreihe war 18°. Es wurden von jedem Salz 6 Gläser diffundirt und der Inhalt von je zweien zusammen abgedampft. Diefs doppelte Diffusionsproduct ist in der folgenden Tabelle durch 2 dividirt:

	4	2	1
Salpetersaures Kali . .	13,97	7,47	3,72
Salpetersaures Ammoniak	14,48	7,37	3,75
Chlorkalium	15,01	7,70	3,88
Chlorammonium . . .	14,41	7,81	3,89
Chlorsaures Kali . . .	13,31	7,22	3,66
Mittel	14,23	7,58	3,78.

Es ist interessant zu bemerken, wie das chlorsaure Kali in den verdünnteren Lösungen an Diffusibilität zunimmt und sich dem, seiner Klasse zukommenden Mafse nähert. Die Diffusions-

producte sämmtlicher Salze stimmen offenbar bei den 2procentigen Lösungen besser überein, als bei den 4procentigen, bei den 1procentigen wiederum besser, als bei den 2procentigen. Der kleinste und gröfste Werth für die 1procentige Lösung ist 3,66 Grs. chlorsaures Kali und 3,89 Grs. Chlorammonium, im Verhältnifs von 1 : 1,0628. Wir haben hier eine Annäherung zur Gleichheit in der Diffusion, die eben so grofs ist, wie in den Resultaten der experimentellen Bestimmung der spec. Wärme von verschiedenen Körpern, die zu einer Klasse gehören. Bekanntlich weichen die spec. Wärmen von den metallischen Elementen von 38 zu 42 ab.

Die Kalisalze scheinen hiernach in 2 Gruppen von ziemlich gleichem, wenn nicht demselben Diffusionsvermögen zu zerfallen.

Welche Beziehung existirt zwischen diesen beiden Gruppen?

Die Diffusion der 4procentigen Lösungen von kohlensaurem und salpetersaurem Kali wurde bei einer Temperatur wiederholt, die während der siebentägigen Versuchsdauer allmählig von 17,1 auf 18°,2 stieg. Das Diffusionsproduct des kohlensauren Kali's betrug in 3 Versuchen 10,31, 10,05 und 10,44, im Mittel 10,27 Grs., vom salpetersauren Kali 13,98, 13,86 und 13,60, im Mittel 13,81 Grs. Es diffundirten demnach in derselben Zeit vom :

kohlensauren Kali	10,27	1
salpetersauren Kali	13,81	1,3447.

Diese Zahlen sind fast dieselben, wie die früher erhaltenen : kohlensaures Kali 10,25, salpetersaures Kali 13,97 Grs.

Indefs können die so erhaltenen Zahlen nicht gut mit einander verglichen werden, indem dieselben von der abnehmenden Progression abhängig sind, in welcher die Diffusion stattfindet.

Bei Unterbrechung der Versuche von 2 zu 2 Tagen, wie oben bei den Kochsalzlösungen, ergab sich der Fortschritt der

Diffusion bei einer 4procentigen Lösung und einer mittleren Temperatur von 18°,9 C. folgendermafsen :

Es diffundirten in den ersten 2 Tagen	4,54	Grs.
» » » » zweiten 2 Tagen	4,13	»
» » » » dritten 2 Tagen	4,06	»
» » » » vierten 2 Tagen	3,18	»
	15,91	Grs.

Der Mangel an Gleichmäfsigkeit in der Progression rührt ohne Zweifel hauptsächlich von der geometrischen Unregelmäfsigkeit in der Form des oberen Theils der Solutionsflasche her. Ein grader Cylinder möchte wohl eine gleichmäfsigere Progression geben, würde aber die Schwierigkeiten der Manipulation bedeutend vergröfsern.

Die Diffusion des kohlensauren Kali's wird ohne Zweifel auch einer abnehmenden Progression folgen; nur mit dem Unterschied, dafs es in dieser Progression wegen seiner geringeren Diffusibilität nicht so weit kommt, als das salpetersaure Kali. Es wird defshalb bei den 7tägigen Versuchen die Diffusion des kohlensauren Kali's verhältnifsmäfsig zu grofs gefunden werden und dadurch die Differenz zwischen den beiden Salzen zu klein ausfallen.

Der einzige Weg, auf welchem vergleichende Bestimmungen der Diffusion zweier Salze ohne die erwähnte Fehlerquelle gemacht werden können, ist, dafs man die beiden Salze so lange diffundiren läfst, bis sie denselben Punkt jener Progression erreicht haben, d. h. bis sie ein gleiches Diffusionsproduct geliefert haben und nun die dazu gebrauchten Zeiten bestimmt. Diese Methode ist um so nothwendiger, als sich auf die beobachtete Progression der Diffusion keine Rechnung anwenden läfst.

In Betracht der Analogie zwischen der Diffusion von Flüssigkeiten und der von Gasen ist es nicht wahrscheinlich, dafs die Zeiten für gleiche Diffusionsmengen von Salzlösungen in einem einfachen Zahlenverhältnifs stehen, indem bekanntlich die Zeiten, in welchen gleiche Mengen von Gasen diffundiren, sich

wie die Quadratwurzeln ihrer spec. Gewichte verhalten. Die Zeiten z. B., in welchen gleiche Mengen von Sauerstoff und leichtes Kohlenwasserstoffgas diffundiren, verhalten sich wie 1,4142 : 1, d. i. wie die Quadratwurzeln von 2 und 1, welche Zahlen das Verhältnifs der spec. Gewichte der beiden Gase ausdrücken. Es ist daher zu erwarten, dafs nicht die Zeiten gleicher Diffusion selbst, sondern die Quadrate derselben einfache Zahlenverhältnisse liefern werden.

Während eine 4procentige Lösung von salpetersaurem Kali wie früher 7 Tage lang diffundirte, wurde einer kohlensauren Kalilösung von derselben Concentration gestattet, 9,90 Tage lang zu diffundiren. Diese beiden Zeiten verhalten sich wie 1 : 1,4142, d. h. wie die Quadratwurzeln von 1 und 2.

Das Resultat war folgendes :

Salpetersaures Kali in 7 Tagen bei 17,8° C. 13,81 Grs. — 100
Kohlensaures Kali in 9,9 Tagen bei 17,9° C. 13,92 „ — 100,8.

Die Zahl 13,81 für das salpetersaure Kali ist das Mittel von den 3 Versuchen, die bereits oben angegeben sind. Beim kohlensauren Kali gaben 3 Versuche die Zahlen 14,00, 13,97 und 13,78. Die Differenz der Mittel beträgt bei den beiden Salzen blofs 0,11 Grs. Die Resultate stimmen so gut, als man es von der Bestimmungsmethode nur erwarten kann; 7 und 9,90 mögen defshalb als die für salpetersaures und kohlensaures Kali ermittelten Zeiten gleicher Diffusion betrachtet werden. Die Zeiten gleicher Diffusion für salpetersaures und kohlensaures Kali stehen demnach in dem Verhältnifs der Quadratwurzeln von 1 und 2.

Dafs sich solche Beziehungen, auf die die gasförmige Diffusion hinwies, herausstellen würden, war zu vermuthen. Die Erklärung liegt darin, dafs die beiden Salze in der Lösung verschiedene Dichtigkeit besitzen. Wenn die Dichtigkeit des Salpeters gleich 1 ist, so ist die des kohlensauren Salzes 2. Wir werden auf diese Weise dahin geführt, den Salzen bestimmte Lösungsdichtigkeiten zuzuschreiben. Die beiden eben betrachteten Salze

stehen in derselben Beziehung zu einander, wie leichtes Kohlenwasserstoffgas von dem spec. Gewicht 1 und Sauerstoff von dem spec. Gew. 2. Die Parallele würde vollkommen werden, wenn man annähme, das zu diffundirende Volum Sauerstoff würde vorher mit 100 Volumen Luft (oder einem anderen Gas) vermischt, während die 2 Volumen Kohlenwasserstoff ebenfalls mit 100 Volum Luft verdünnt worden wären. Die verdünnende Luft würde in diesem Falle das Wasser darstellen, in welchem die zu diffundirenden Salze gelöst werden. Angenommen, die Zeit, in welcher eine gewisse Quantität Kohlenwasserstoff aus dem 1 pC. haltenden Gefäfs austritt, wäre 1 (die Quadratwurzel des spec. Gew. 1), so würde die Zeit, in welcher eine gleiche Quantität Sauerstoff aus einem gleichen Gefäfs mit einer 1 pC.-Lösung diffundiren würde, 1,4142 (die Quadratwurzel des spec. Gew. 2) seyn.

Eine Lösung von 4 Theilen schwefelsaurem Kali in 100 Wasser wurde zu gleicher Zeit mit der letzten kohlensauren Kalilösung und unter denselben Umständen, wie diese, diffundirt. Die Diffusionsproducte von 3 Versuchen waren 14,46, 14,21 und 14,53 Grs., im Mittel 14,40 Grs. Diefs ist in dem Verhältnifs von 104,27 schwefelsaurem Kali zu 100 salpetersaurem Salz, so dafs die Gleichheit der Diffusion mit dem salpetersauren Kali in den gewählten Zeiten für das schwefelsaure Salz annähernder ist, als für das kohlensaure.

Die Diffusion wurde mit 2 pC. haltenden Lösungen von salpetersaurem und kohlensaurem Kali bei einer beinahe 5°,5 niedrigeren Temperatur wiederholt. Die Temperatur der Lösungen war etwas wechselnd; sie schwankte von 13°,3 bis zu 11°,2 für die erste, siebentägige Periode, von 13°,3 bis zu 10°,26 für die Periode von 9,9 Tagen, und von 12°,8 zu 10°,26 für eine zweite Periode von 7 Tagen. Die Temperatur der äufseren Atmosphäre war in derselben Zeit um mehr als 11° gefallen. Von jeder Lösung wurden 6 Gläser diffundirt und der

Inhalt von je zweien zusammen abgedampft; die Zahlen drücken daher sämmtlich doppelte Quantität aus. Bei einer mittleren Temperatur von 13°,4 lieferte das salpetersaure Kali in 7 Tagen 12,60 und 12,13 Grs., im Mittel 12,36 Grs.

Bei einer mittleren Temperatur von 11°,3 gab das salpetersaure Kali in 7 Tagen 11,85, 12,40 und 11,95 Grs., Mittel 12,06 Grs.

Das kohlensaure Kali gab in 9,90 Tagen bei einer mittleren Temperatur von 11°,8, 12,79, 12,40 und 12,12 Grs., Mittel 12,40 Grs.

Die Resultate sind :

Salpetersaures Kali in 7 Tagen, bei 13°,4	12,36 Grs.
Kohlensaures Kali in 9,9 Tagen, bei 11°,8	12,40 »
Salpetersaures Kali in 7 Tagen, bei 11°,3	12,06 »

Da die Temperatur bei dem salpetersauren Salz im ersten Versuch 0°,4 über der des kohlensauren Salzes und im zweiten Versuch beinahe ebensoviel unter jener Temperatur ist, so können wir annehmen, dafs das mittlere Resultat der beiden Versuche mit dem salpetersaurem Salz der Temperatur des kohlensauren entspricht. Wir hätten denn bei 11°,8 :

Salpetersaures Kali in 7 Tagen 12,22 Grs. . . .	100
Kohlensaures Kali in 9,9 Tagen 12,40 » . . .	101,47.

Der Unterschied in der Diffusibilität beträgt bei den beiden Salzen blofs 1½ pC.

Die letzten Versuche leiten demnach zu demselben Schlufs, wie die früheren, obgleich die Umstände, unter welchen sie angestellt wurden für den Erfolg ungewöhnlich ungünstig waren.

Es wurden 1procentige Lösungen von salpetersaurem und schwefelsaurem Kali, jedes Salz aus 8 Solutionsgläsern, der Diffusion unterworfen. Die Versuchsdauer wurde vergröfsert, aber dasselbe Verhältnifs von 1 : 1,4142 beibehalten. Der Inhalt der Zellen zeigte während der ganzen Periode der Beob-

achtung eine Temperatur, die zwischen 5 und 3°,7 schwankte. Das schwefelsaure Kali wurde an die Stelle des kohlensauren genommen, weil ersteres von diesen beiden gleich diffusibelen Salzen in früheren Versuchen mit 4procentigen Lösungen am wenigsten Uebereinstimmung mit dem salpetersauren Kali gezeigt hatte und defshalb den strengsten Beweis für die fragliche Beziehung liefern mufste.

Für das salpetersaure Kali betrug das Diffusionsproduct von je zwei Zellen zusammen, bei einer mittleren Temperatur von 4°,2, während 9 Tagen, 6,97, 6,93, 6,77 und 6,64 Grs.; im Mittel 6,83 Grs.

Für das schwefelsaure Kali war das Diffusionsproduct bei derselben Temperatur, während 12,728 Tagen (12 Tage, 17 Stunden und 28 Minuten), ebenfalls von je zwei Zellen zusammmen, 7,05, 6,93, 7,28 und 6,90 Grs.; im Mittel 7,04 Grs.

Die durchschnittlichen Resultate sind:

Salpetersaures Kali in 9 Tagen, bei 4°,2 6,83 Grs. . . . 100
Schwefels. Kali in 12,728 Tagen, bei 4°,2 7,04 » . . . 103,07

Zu gleicher Zeit mit den vorhergehenden Versuchen wurden ganz unter denselben Temperatur- und Zeitverhältnissen 2procentige Lösungen diffundirt.

Das Diffusionsproduct des salpetersauren Kalis betrug während 9 Tagen, bei einer mittleren Temperatur von 4°,2 7,03, 6,63, 6,83 und 6,83 Grs. für eine Zelle, d. i. ebensoviel wie die 1procentige Lösung für zwei Zellen.

Das Diffusionsproduct für das schwefelsaure Kali während 12,728 Tagen war 6,84 und 6,80 Grs., im Mittel 6,82 Grs. für eine Zelle. Diese Zahlen stimmen beinahe vollkommen mit der Zahl für das salpetersaure Salz.

Salpetersaures Kali, 6,83 Grs. . . . 100
Schwefelsaures Kali, 6,82 » . . . 99,85.

Die Existenz der fraglichen Beziehung wurde noch auf eine andere Weise strenge geprüft. Indem dasselbe Verhältnifs

der Zeiten beibehalten wurde, wurde in 3 Versuchsreihen die absolute Dauer entsprechend den Zahlen 1, 2 und 3 verändert.

Die Versuche wurden in dem Keller, bei einer die Genauigkeit der Beobachtung begünstigenden, sich gleichbleibenden Temperatur gemacht. Es wurden stets zur selben Zeit 8 Zellen von der 1procentigen Lösung eines jeden Salzes diffundirt.

Salpetersaures Kali gab in 3,5 Tagen bei 8°,4 in 2 Zellen 3,55, 3,63, 3,33 und 3,51 Grs.; im Mittel 3,50 Grs.

Schwefelsaures Kali gab bei derselben Temperatur in 4,95 Tagen für zwei Zellen 3,54, 3,31, 3,51 und 3,63 Grs.; im Mittel 3,50 Grs., d. i. genau dieselbe Zahl, wie für das salpetersaure Kali.

Salpetersaures Kali, 7 Tage lang bei 9°,2, gab 6,1, 6,2, 5,9 und 5,92 Grs.; im Mittel 6,04 Grs.

Schwefelsaures Kali, 9,9 Tage lang bei 9°,4, lieferte 6,13, 5,92, 6,18 und 6,59 Grs., im Mittel 6,20 Grs., oder, den letzten Versuch ausschliefsend, 6,08 Grs. im Mittel.

Chromsaures Kali für dieselbe Zeit und bei derselben Temperatur diffundirt gab 6,19, 6,18, 6,40 und 6,38 Grs., im Mittel für zwei Zellen 6,29 Grs. Das diffundirte chromsaure Salz liefs keine Anzeichen einer Zersetzung wahrnehmen.

Salpetersaures Kali, während 10,5 Tagen bei 8°,8 diffundirt, gab 8,36, 8,95, 8,82 und 8,84 Grs., im Mittel 8,74 Grs.

Schwefelsaures Kali, während 14,85 Tagen bei 9°,2 diffundirt, lieferte 8,99, 8,94, 8,66 und 8,56 Grs., im Mittel 8,79 Grs.

Die mittleren Resultate der 3 Versuchsreihen sind:

3,5 und 4,95 Tage	Salpeters. Kali,	bei 8°,4,	3,50	Grs.	— 100
	Schwefels. „	„ 8°,4,	3,50	„	— 100
7 und 9,9 Tage	Salpeters. „	„ 9°,2,	6,04	„	— 100
	Schwefels. „	„ 9°,4,	6,20	„	— 102,65
	Chroms. „	„ 9°,4,	6,29	„	— 104,14.
10,5 und 14,85 Tage	Salpeters. „	„ 8°,8,	8,74	„	— 100
	Schwefels. „	„ 9°,2,	8,79	„	— 100,57.

Der übereinstimmende Beweis dieser 3 Versuchsreihen ist ganz entscheidend zu Gunsten des vermutheten Verhältnisses von 1,4142 zwischen den Zeiten gleicher Diffusion für das salpetersaure und schwefelsaure Kali, und folglich für die zwei Classen von Kalisalzen, deren Typen die beiden genannten Salze sind. Dieselben Versuche dienen zugleich dazu, die Gleichheit in der Progression der Diffusion von ungleich diffusibelen Salzen zu zeigen. Ich werde bei den Sodasalzen nochmal auf die Relation zwischen den salpetersauren und schwefelsauren Salzen zurückkommen.

Kalihydrat.

Von einer Lösung von 1 Thl. reinem, geschmolzenen Kalihydrat in 100 Thln. Wasser wurden in einem Keller während 7 Tagen, bei einer Temperatur, die blofs zwischen 15 und 14°,5 schwankte, 8 Zellen diffundirt. Das Gesammtproduct von 4 Zellen, das zugleich eingedampft wurde, betrug 17,57 Grs. und 17,19 Grs. Kalihydrat, im Mittel 17,38 Grs. oder 4,345 Grs. für eine Zelle. Die Menge des Kalihydrats wurde durch Eindampfen mit Salzsäure als Chlorkalium bestimmt. Das Diffusionsproduct von schwefelsaurem Kali während 7 Tagen bei 14°,7 war, wie früher angegeben worden ist, 10,75 Grs. für 4 Zellen, oder 2,64 Grs. für eine Zelle. Es geht hieraus hervor, dafs das Kalihydrat bedeutend diffusibeler, als schwefelsaures Kali in derselben 7tägigen Periode ist, in dem Verhältnifs nämlich wie 4,345 zu 2,64. Ein solches Resultat entspricht den Zeiten gleicher Diffusion für diese beiden Substanzen, die sich wie 1 zu 2 verhalten.

Eine 1procentige Lösung von reinem, geschmolzenen Kalihydrat wurde aus 4 Zellen 4,95 Tage lang bei einer mittleren Temperatur von 12° zu gleicher Zeit mit einer 1procentigen Lösung von salpetersaurem Kali diffundirt. Die Diffusion des letzteren währte 7 Tage lang, bei einer um 0°,5 niedrigeren

Temperatur. Die Menge von diffundirtem Kalihydrat ist, wie früher, aus der Menge von Chlorkalium berechnet worden, die es beim Eindampfen mit Salzsäure lieferte. Es diffundirte aus zwei Zellen 5,97 und 6,28 Grs. Kalihydrat, im Mittel 6,12 Grs. oder 3,06 für eine Zelle.

Salpetersaures Kali diffundirte aus 2 Zellen 6,22 und 6,93 Grs., im Mittel 6,23 Grs. oder 3,11 Grs. für eine Zelle. Setzt man die Menge von diffundirtem salpetersauren Kali gleich 100, so ist die Menge des Kalihydrats 98,2; Zahlen, welche hinlänglich übereinstimmen. Die Zeiten verhielten sich aber, wie 1 zu 1,4142; ihre Quadrate wie 1 zu 2. So weit uns die vorhergehende Versuchsreihe mit Kalihydrat zu Schlüssen berechtigt, haben wir demnach für die Salze des Kali's eine enge Annäherung zu der folgenden einfachen Reihe der Quadrate gleicher Diffusionszeiten :

Kalihydrat . . .	1
Salpetersaures Kali	2
Schwefelsaures Kali	4.

Das Kalihydrat wurde noch, zugleich mit dem salpetersauren und schwefelsauren Kali, bei der niedrigeren Temperatur 4°,2 während 6,364 Tagen (6 Tage, 8 Stunden, 44 Minuten) diffundirt.

Die 1procentige Lösung von Kalihydrat gab in 8 Zellen, von denen je 2 zusammen eingedampft wurden, 6,93, 6,93, 6,93 und 6,89 Grs., im Mittel 6,92 Grs.

Die 2procentige Lösung lieferte in 3 Zellen 6,77, 6,49 und 7,10 Grs., im Mittel 6,79 Grs.

Die Diffusion von salpetersaurem Kali während 9 Tagen bei derselben Temperatur war, wie früher angeführt, beinahe dieselbe, nämlich 6,83 Grs. für die 1 und 2procentige Lösung. Die Zeiten verhielten sich bei den beiden Salzen wie 1 zu 1,4142.

Die Diffusion des Kalihydrats drückt sich demnach, mit Bezug auf das salpetersaure Kali, für die gewählten Zeiten folgendermafsen aus :

Salpetersaures Kali, 1 und 2 pC. Lösung 100
Kalihydrat, 1 pC. Lösung 101,3
Kalihydrat, 2 pC. Lösung . . . . . 99,4.

Diese, bei niederer Temperatur ausgeführten Versuche stimmen demnach mit den bei höherer Temperatur erhaltenen Resultaten darin überein, dafs die Zeiten gleicher Diffusion für die beiden Substanzen richtig gewählt worden sind.

Diffusion von Natronsalzen.

Die einzigen Natronsalze, die ich bis jetzt Gelegenheit gehabt habe unter hinreichend wechselnden Umständen der Diffusion zu unterwerfen, sind das kohlensaure und schwefelsaure Salz. Diese beiden Salze zeigen gleiches Diffusionsvermögen, weichen indessen in den Lösungen von gröfserem Salzgehalt bedeutender von einander ab, als die entsprechenden Kalisalze. Es ist die Frage, ob diese vermehrte Abweichung nicht der geringeren Löslichkeit der Natronsalze und der damit zusammenhängenden geringeren Entfernung vom Sättigungspuncte in den concentrirteren Lösungen zuzuschreiben ist.

	Spec. Gew.	Bei 17°,7		Bei 3°,1	
		Versuche	Mittel	Versuche	Mitte
Kohlens. Natron . . . 2	1,0202	4,15; 4,08; 4,21	4,14	2,78; 2,62; 2,73	2,71
„ „ . . . 4	1,0405	7,96; 7,70; 7,68	7,78	5,31; 4,94; 5,35	5,20
„ „ . . . $6\frac{2}{3}$	1,0653	12,16; 12,06; 12,45	12,22	8,50; 8,45; 8,05	8,33
„ „ . . . 10	1,0957	17,13; 16,53; 17,00	16,88	—	—
Schwefels. Natron . . 2	1,0179	4,35; 4,32; 4,25	4,31	2,96; 3,03; 3,09	3,03
„ „ . . . 4	1,0352	8,14; 8,10; 8,28	8,17	5,63; 5,64; 5,42	5,56
„ „ . . . $6\frac{2}{3}$	1,0578	13,26; 13,63; 13,61	13,50	8,77; 8,84	8,80
„ „ . . . 10	1,0847	18,71; 19,73; 18,91	19,14	—	—

Das Thermometer schwankte während der ganzen Versuchszeit von 18 zu 18°,3 und von letzterem Punct wieder zu 17°2,

so dafs die mittlere Temperatur 17°,7 war. Bei der zweiten Versuchsreihe, bei künstlich erniedrigter Temperatur, war dieselbe den ersten Tag 5°,5, den zweiten 3°,3, den dritten 2°,7 und beständig während der übrigen Zeit; im Mittel 3°,1.

Die mittleren Resultate für 17°,7 sind:

	2	4	6⅔	10
Kohlensaures Natron	4,14	7,78	12,22	16,88
Schwefelsaures Natron	4,31	8,17	13,50	19,14.

Eine andere Versuchsreihe mit 1procentigen Lösungen derselben Salze wurde bei einer mittleren Temperatur von 18°,2 gemacht. Es wurden von jeder Lösung 6 Zellen diffundirt und das Diffusionsproduct von je zweien zusammen abgedampft, so dafs die angegebenen Mengen doppelt sind.

Das Diffusionsproduct vom schwefelsauren Natron war in 3 Versuchen 4,77, 4,75 und 4,80 Grs., Mittel 4,77 Grs. Das Diffusionsproduct vom kohlensauren Natron war in 3 Versuchen 4,61, 4,68 und 4,67 Grs., Mittel 4,65 Grs. Der Unterschied zwischen dem schwefelsauren und kohlensauren Salz beträgt 0,12 Grs.; er ist geringer für das gegenwärtige Salzverhältnifs von 1 pC., als für die 2procentige Lösung, so dafs die Diffusion der beiden Salze in recht verdünnten Lösungen ganz dieselbe werden mag. Die mittleren Diffusionsproducte für eine Zelle sind:

Kohlensaures Natron	2,32 Grs.	— 100
Schwefelsaures Natron	2,38 „	— 102,58.

Es wurde ferner die Diffusion des kohlensauren Natrons mit der des salpetersauren Salzes verglichen, um zu sehen, ob bei denselben die Zeiten gleicher Diffusion in demselben Verhältnifs stehen, wie bei den entsprechenden Kalisalzen. Die mittlere Temperatur in den ersten 7 Tagen der Diffusionsperiode für das salpetersaure Natron war 19°,3, in den letzten 3 Tagen 18°,4, in der 9,9tägigen Periode für das kohlensaure Natron 19°. Es wurden 4procentige Lösungen angewandt.

Das salpetersaure Natron gab in 3 Versuchen 11,48, 11,58 und 12,13 Grs., Mittel 11,73 Grs.

Das kohlensaure Natron lieferte in 3 Versuchen 11,66, 11,53 und 11,52 Grs., Mittel 11,57 Grs. Das Ergebnifs sollte etwas höher genommen werden, um die Temperaturdifferenz von 19 zu 19°.3 auszugleichen. Aus einem später folgenden Versuch wird man ersehen, dafs das Diffusionsvermögen des kohlensauren Natrons für jeden Grad der Temperatur um 0,172 Grs. mit derselben wächst, was für die 0°,3, die hier in Rechnung kommen, 0,05 Grs. beträgt. Indem wir hiernach die Diffusion der beiden Salze auf dieselbe Temperatur 19°,3 bringen, haben wir :

Salpetersaures Natron,	in 7 Tagen	11,73 Grs.	—	100
Kohlensaures Natron,	in 9,9 Tagen	11,62 „	—	99,06.

Der Unterschied in der diffundirten Menge beträgt bei den beiden Salzen 0,11 Grs. oder 1 pC., eine Abweichung, die vollkommen innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler liegt.

Es wurde die Diffusion einer 2procentigen Lösung derselben Salze bei derselben niederen Temperatur von 12°,4 und denselben Schwierigkeiten wegen des Schwankens der äufseren Temperatur wiederholt. Es wurde der Inhalt von je 2 Wassergefäfsen zusammen abgedampft, so dafs die Resultate doppelt sind.

Salpetersaures Natron gab während 7 Tagen bei einer mittleren Temperatur von 12°,4 in drei Versuchen 10,15, 10,24 und 9,92 Grs., im Mittel 10,10 Grs.

Kohlensaures Natron gab in 9,9 Tagen bei einer 0°,6 niedrigeren Temperatur 9,93, 9,54 und 10,10 Grs., im Mittel 9,86 Grs. Letzterer Betrag mufs indefs um 0,09 Grs. erhöht werden, um ihn für die Temperatur zu berichtigen, bei der das salpetersaure Salz diffundirte. Wir erhalten dann für die beiden Salze bei 12°,4 :

Salpetersaures Natron,	in 7 Tagen	10,10 Grs.	—	100
Kohlensaures Natron,	in 9,9 Tagen	9,95 „	—	98,51.

Der Unterschied ist wiederum sehr gering, nämlich 0,15 Grs. oder 1,5 pC. und liegt innerhalb der Gränzen unvermeidlicher Fehler.

Es stehen demnach die Zeiten gleicher Diffusion beim salpetersauren und kohlensauren Natron in demselben Verhältnifs, wie bei den entsprechenden Kalisalzen, d. h. wie die Quadratwurzeln von 1 und 2 oder wie 1 zu 1,4142.

Verhältnifs der Kalisalze zu den Natronsalzen.

Aus vielen der in Vorhergehendem angeführten Versuche war es wahrscheinlich, dafs, wenn irgend eine Beziehung in den Zeiten gleicher Diffusion zwischen den Verbindungen des Kali's und Natrons existire, diese sich durch das Verhältnifs der Quadratwurzeln von 2 und 3 ausdrücken werde. Demgemäfs wurden in weiteren Diffusionsversuchen Zeiten gewählt, die in diesem Verhältnifs stehen; es wurde das salpetersaure Kali 7 Tage lang, das salpetersaure Natron 8,57325 Tage lang und das schwefelsaure und kohlensaure Natron 12,125 Tage lang diffundirt. Wenn diese Zeiten richtig gewählt sind, so mufs das Diffusionsproduct in denselben von allen Salzen gleich seyn. Es wurde eine 1procentige Lösung gewählt; von jedem Salz wurden 6 oder 8 Versuche zu gleicher Zeit gemacht. Der Inhalt von 2 Wassergefäfsen wurde stets zusammen eingedampft, so dafs jede der unten angeführten Zahlen das Diffusionsproduct von 2 Zellen ausdrückt. Diese Versuche geben zugleich weitere Gelegenheit, die angenommene Beziehung zwischen salpetersauren und schwefelsauren Salzen derselben Base zu prüfen.

	Temp.	Zeit in Tagen	Quadrate der Zeiten	Diffusionsproduct in Grs.	
				Versuche	Mittel
Salpeters. Kali .	13°,4	7	2	6,67; 6,87; 6,90; 6,57	6,75
Salpeters. Natron	13°,2	8,57	3	6,80; 6,94; 6,57; 6,59	6,78
Schwefels. Kali .	13°	9,90	4	6,73; 6,77; 6,96; 6,68	6,78
Schwefels. Natron	13°	12,15	6	6,43; 6,94; 6,80; 6,68	6,72
Kohlens. Kali . .	13°	9,90	4	6,54; 6,64; 6,40; 6,67	6,56
Kohlens. Natron	13°	12,125	6	6,40; 6,63; 6,60; 6,67	6,54

Der Wechsel der Temperatur betrug während der vorhergehenden Versuche etwas über 1,5 Grad, so dafs dieselben in dieser Beziehung nicht als glückliche zu betrachten sind; doch ist die annähernde Gleichheit der Resultate bei den verschiedenen Versuchsreihen und die fast vollkommene Gleichheit der Mittel sehr bemerkenswerth. Die beiden salpetersauren und schwefelsauren Salze sind so zu sagen gleich; der gröfste Unterschied beträgt noch kein ganzes Procent. Die beiden kohlensauren Salze kommen ungefähr 3,4 pC. unter die schwefelsauren und salpetersauren Salze, stimmen aber unter sich vollkommen. Diese Abweichung der kohlensauren Salze möchte wesentlich erscheinen, da sie jedesmal beobachtet worden ist, wenn sie mit den schwefelsauren Salzen verglichen wurden.

Die doppelte Beziehung zwischen Kali- und Natronsalzen und zwischen den salpetersauren und schwefelsauren Salzen dieser Basen erhält, glaube ich, durch die vorhergehenden Versuche eine bedeutende Stütze mehr.

Diffusion von schwefelsaurer Magnesia.

In einer Reihe vorläufiger, vergleichender Versuche mit schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurem Kali wurden die 4procentigen Lösungen der beiden Salze 7 Tage lang bei einer mittleren Temperatur von 14°,4 diffundirt. Die schwefelsaure

Magnesia ist in allen folgenden Versuchen wasserfrei genommen worden. Die Diffusion des schwefelsauren Kali's war in drei Zellen 9,16, 9,22 und 9,57 Grs., im Mittel 9,32 Grs. Die Diffusion der schwefelsauren Magnesia war in drei Zellen 5,21, 4,98 und 5,34 Grs., im Mittel 5,18 Grs. Die Diffusionsproducte für gleiche Zeiten verhalten sich hier wie 100 schwefelsaures Kali zu 55,58 schwefelsaure Magnesia. Wir wissen aber, dafs, wenn ungleich diffusibele Salze während gleicher Zeiten diffundirt werden, die Diffusion der weniger diffusibelen verhältnifsmäfsig vergröfsert wird. Demnach ist es wahrscheinlich, dafs die Diffusion der schwefelsauren Magnesia in diesen Versuchen zu hoch gefunden worden ist.

In einer zweiten Reihe vorläufiger Versuche wurden zu dem Zweck, die Zeiten gleicher Diffusion zu finden, dieselben 4procentigen Lösungen diffundirt; das schwefelsaure Kali 8 Tage lang, die schwefelsaure Magnesia 19 Tage lang.

In der ersten, 8tägigen Periode schwankte die Temperatur bedeutend; sie fiel in den ersten 4 Tagen von 12°,2 auf 10°,3 und erhob sich in den späteren 4 Tagen wieder auf 11°,6; das Mittel der ganzen Periode war 11°,2. Die Diffusion des schwefelsauren Kali's war von 3 Zellen 9,36, 9,25 und 10,52 Grs., im Mittel 9,71 Grs.

Während der zweiten, 19tägigen Periode, welche die erste Periode einschliefst, war die mittlere Temperatur 12°,5. Die Diffusion der schwefelsauren Magnesia betrug in 3 Zellen 11,81, 11,61 und 10,90 Grs., im Mittel 11,44 Grs. Die Abweichung in den Diffusionsproducten der beiden Salze ist gröfser, als gewöhnlich; ohne Zweifel ist dieselbe durch die schlecht geregelte Temperatur verursacht worden.

Dividiren wir die Menge von diffundirtem Salz durch die Anzahl der Tage, so erhalten wir für schwefelsaures Kali 1,214 Grs. Diffusionsproduct auf 1 Tag und für schwefelsaure Magnesia 0,602 Grs. auf 1 Tag, oder das letztere Salz zeigt in derselben

Zeit nahezu halb so grofse Diffusion, als das erstere. Dieses veranlafste, die Zeiten bei den beiden Salzen in dem Verhältnifs von 1 zu 2 zu versuchen, um gleiche Diffusion zu erhalten.

Eine 1procentige Lösung von schwefelsaurer Magnesia (wasserfrei) wurde während der langen Periode von 19,8 Tagen bei einer mittleren Temperatur von 12°,6 in 8 Zellen diffundirt. Die Diffusionsproducte von 4 Zellenpaaren waren 7,07, 6,71, 7,07 und 7,35 Grs., im Mittel 7,05 Grs., oder für eine Zelle 3,53 Grs.

Eine gleiche Lösung von schwefelsaurem Kali diffundirte während 9,9 Tagen, der Hälfte der vorhergehenden Periode, bei einer mittleren Temperatur von 13°, und gab als mittleres Product für 2 Zellen 6,79 Grs., wie bereits früher angegeben, für e i n e Zelle demnach 3,40 Grs. Die Diffusion des schwefelsauren Kali's zu 100 angenommen, so ist demnach die der schwefelsauren Magnesia 103,7, ein Resultat, das sich der Gleichheit sehr nähert.

In einer zweiten Reihe von Versuchen, die mit 1procentigen Lösungen in einem Keller vorgenommen wurden, diffundirten die beiden Salze beziehungsweise 14 und 7 Tage, bei einer mittleren Temperatur von 12°,1 für die schwefelsaure Magnesia und 12°,4 für das schwefelsaure Kali. Die Temperatur war aufserordentlich gleichmäfsig; sie fiel allmählig von 12°,9 auf 11°,6, aber ohne alle nachtheilige Schwankung.

Die schwefelsaure Magnesia betrug von 8 Zellen, von denen stets 2 zugleich eingedampft wurden, 6,12, 6,12, 6,04 und 6,03 Grs., im Mittel 6,08 Grs. oder 3,04 Grs. für e i n e Zelle.

Das schwefelsaure Kali gab, in bereits früher beschriebenen Versuchen, ein mittleres Resultat von 5,84 Grs. für 2 Zellen oder 2,92 Grs. für e i n e Zelle.

Die Diffusionsproducte stehen in dem Verhältnifs von 100 schwefelsaurem Kali auf 104,11 schwefelsaure Magnesia, während sich die Zeiten wie 1 zu 2 verhalten.

Nach diesen beiden Versuchsreihen besitzt die schwefelsaure Magnesia bei 12°,2 nahezu, wenn nicht genau ein halb so grofses Diffusionsvermögen als das schwefelsaure Kali und folglich ¼ so grofses als Kalihydrat. Die Zeiten gleicher Diffusion stehen für die 3 Salze in dem Verhältnifs von 1, 2 und 4. Die Quadrate dieser Zeiten und die Dichtigkeiten der Lösung verhalten sich wie 1, 4 und 16. Es mag daher in Betreff der Lösungsdichtigkeit Kalihydrat möglicherweise dieselbe Beziehung zu der schwefelsauren Magnesia haben, als Wasserstoffgas zum Sauerstoffgas.

Eine 2procentige Lösung von schwefelsaurer Magnesia gab in einer Diffusion von 14 Tagen bei 12°,1 für 2 Zellen 9,57 und 10,00 Grs., im Mittel 9,79 Grs. oder 4,85 Grs. für eine Zelle.

Eine gleiche Lösung von schwefelsaurem Kali gab bei 12°,3, wie bereits angegeben, in 7 Tagen als mittleres Resultat 4,97 Grs. Salz. Es berechnet sich hieraus ein Diffusionsverhältnifs von 100 schwefelsaurem Kali auf 97,59 schwefelsaure Magnesia.

Eine 4procentige Lösung von schwefelsaurer Magnesia gab während 14 Tagen bei 12° in 2 Zellenpaaren 18,00 und 18,20 Grs. Salz, Mittel 18,10 Grs., oder 9,05 Grs. für eine Zelle.

Eine gleiche Lösung von schwefelsaurem Kali gab in 7 Tagen bei 12°,3 als mittleres Resultat für eine Zelle 9,30 Grs. Salz, wie bereits angegeben wurde. Diesem entspricht ein Diffusionsverhältnifs von 100 schwefelsaurem Kali auf 97,4 schwefelsaure Magnesia.

Die Diffusion der 2- und 4procentigen Lösungen der schwefelsauren Magnesia ist der Diffusion des schwefelsauren Kali's in der halben Zeit für Lösungen von demselben Gehalt so nahe gleich, dafs man sie als weitere Belege für das angenommene Verhältnifs zwischen dem Diffusionsvermögen der beiden Salze betrachten kann.

Ich habe noch hinzuzufügen, dafs eine 4procentige Lösung von wasserfreiem schwefelsauren Zinkoxyd während 14 Tagen diffundirt wurde, zur selben Zeit mit einer gleichen Lösung von schwefelsaurer Magnesia und natürlich bei derselben Temperatur von 12°. Der von 2 Zellen zusammen abgedampfte Inhalt gab 17,40 und 17,36 Grs. von geglühtem schwefelsauren Zinkoxyd; im Mittel 17,38 Grs. Das Salz war nach dem Glühen vollkommen löslich. Hieraus ergiebt sich die Diffusion für eine Zelle zu 8,69 Grs., während die schwefelsaure Magnesia 9,05 Grs. gab; oder 100 schwefelsaures Zinkoxyd auf 104,14 schwefelsaure Magnesia. Diefs Resultat ist interessant, insofern wir finden, dafs zwei isomorphe Salze, deren Gleichheit im Diffusionsvermögen in hohem Grade wahrscheinlich ist, eine Abweichung von 4 pC. zeigen.

Eine andere zahlreiche Versuchsreihe wurde bei einer beträchtlich niedrigeren Temperatur gemacht, mit der Absicht verschiedene Salze von demselben Diffusionsverhältnifs zu prüfen. Die Temperatur war beim Beginn der Diffusion 4°,5, fiel aber im Lauf von 3 Tagen auf 3°,8 und erhob sich nachher zu 3°,9; später schwankte sie nie mehr als 0°,5 während der Diffusion der Kali- und Natronsalze. Die mittlere Temperatur entfernte sich für ihre Periode nicht über 0,1 bis 0°,2 von 4°,2, so dafs man annehmen kann, dafs sie für alle Salze gleich gewesen sey. Bei den Versuchen mit schwefelsaurer Magnesia war die mittlere Temperatur 3°,8 oder 0°,4 niedriger. Die gewählten Zeiten verhalten sich wie die Quadratwurzeln von 2, 3, 6 und 16.

	Zeit in Tagen	Quadrat der Zeiten	Diffusionsproduct von 2 Zellen bei 1 pC. Lösungen und von 1 Zelle bei 2 pC. Lösungen	
			Versuche	Mittel
Chlorkalium, 2 pC.	9	2	6,58; 6,79; 6,82	6,73
Salpeters. Natron, 2 pC.	11,022	3	6,66; 6,98; 6,79	6,81
Chlornatrium, 1 pC.	11,022	3	6,33; 6,63; 6,73; 7,06	6,69
Chlornatrium, 2 „	11,022	3	6,50; 6,60; 6,64; 6,74	6,62
Schwefels. Natron, 1 pC.	15,589	6	6,60; 6,56; 6,56; 6,50	6,55
„ „ 2 „	15,589	6	6,50; 5,43; 6,33	6,42
„ Magnesia, 1 „	25,456	16	6,36; 6,20; 6,86; 6,59	6,50
„ „ 2 „	25,456	16	6,42; 6,78; 6,50; 6,84	6,63

Verschiedene andere Salze, deren Diffusionsproducte früher angegeben worden sind, wurden unter denselben Umständen, wie die vorhergehenden diffundirt. Unter diesen Salzen geben sowohl die 1- als 2procentigen Lösungen von salpetersaurem Kali in 9 Tagen 6,83; in 9 Tagen, d. i. in derselben Zeit, wie Chlorkalium in der Tafel. Letzteres Salz behauptete eine deutliche Gleichheit in der Diffusion, sowohl in der gegenwärtigen Reihe bei niederer, als in der früheren bei höherer Temperatur.

Chlornatrium ist hier zum ersten Male hinzugenommen; es scheint gleich diffusibel mit salpetersaurem Natron zu seyn. Wenn bei der schwefelsauren Magnesia das Diffusionsproduct wegen der niedrigeren Temperatur um 0,07 vermehrt wird, so zeigt dieses Salz eine grofse Uebereinstimmung mit den Salzen des Kalis und Natrons.

Setzt man die gefundene Menge von salpetersaurem Kali, 6,83 Grs., gleich 100, so erhält man für das schwefelsaure Natron, das am meisten in der 1procentigen Lösung abweicht, 95,9. Eine niedere Temperatur mufs indefs den Diffusionsversuchen wegen des zunehmenden Bestrebens der Salze zu krystallisiren, ungünstig seyn.

Zum Schlufs will ich die wichtigsten Resultate, die die vor-

liegende Untersuchung über die flüssige Diffusion bis jetzt geliefert hat, noch einmal aufzählen.

1) Ich stelle vorauf die Methode der Bestimmung der Diffusion. Diese Methode scheint, obgleich sie sehr einfach ist, hinlängliche Genauigkeit zu gewähren. Sie befähigt uns eine neue Klasse durch Zahlen ausdrückbarer Beobachtungen zu machen, denen eine grofse Anzahl von Körpern, ja in der That jede lösliche Substanz unterworfen werden kann. Die Diffusion ist zudem, ähnlich wie die Flüchtigkeit, eine fundamentale Eigenschaft der Körper, von der andere Eigenschaften abhängig sind, nur dafs die Zahl der löslichen Körper viel gröfser ist, als die der flüchtigen.

2) Die neue Scale für die Dichtigkeit von Lösungen, mit der allein wir, geleitet von der Analogie mit der Diffusion der Gase, das Diffusionsvermögen der Salze in Beziehung bringen können. Die Thatsache, dafs sich die Diffusionsverhältnisse von verschiedenen Substanzen auf gleiche Gewichte derselben und nicht auf ihre Atomgewichte oder Aequivalente beziehen, ist für die Molekularchemie von grofser Wichtigkeit. Das am meisten beobachtete Verhältnifs ist das der Gleichheit, das der übrigen ist leicht zu beobachten. In der Diffusion von Flüssigkeiten rechnen wir nicht mehr nach chemischen Aequivalenten oder Dalton'schen Atomen, sondern nach Massen, die in noch einfacherem Gewichtsverhältnifs stehen. Wollen wir dabei noch die chemischen Atome zu Grunde legen, so können wir annehmen, dafs sie sich in solcher Anzahl gruppiren, dafs sie neue und gröfsere Molekule bilden, die entweder gleich schwer für verschiedene Substanzen sind, oder doch in einem sehr einfachen Gewichtsverhältnifs stehen. Diese neue Art von Molekulen ist es, die eine Rolle in dem Lösungsvermögen und der Diffusion von Flüssigkeiten spielt, nicht die Atome der chemischen Verbindung.

3) Die Bildung von Klassen gleich diffusibler Körper.

Diese Klassen sind offenbar oft umfassender, als die der isomorphen Gruppen, obgleich ich Grund zu vermuthen habe, dafs sie letztere oft trennen, dafs z. B., während die Diffusion von Baryt- und Strontiansalzen gleich ist, die der Bleisalze sich sehr verschieden zeigt.

4) Die Scheidung sämmtlicher Kali- und Natronsalze in zwei Theile : in die Gruppen der salpetersauren und schwefelsauren Salze, die sicher von chemischer Bedeutung ist. Dieselbe Eintheilung der fraglichen Salze wurde von Gerhardt auf den Grund hin gemacht, dafs die Klasse der salpetersauren Salze einbasisch ist, während die der schwefelsauren zweibasisch ist.

5) Die Anwendung der Diffusion von Lösungen bei der Trennung von gemischten Salzen, sowohl in natürlich vorkommenden, als in künstlichen Processen.

6) Die Anwendung derselben zur Hervorbringung von chemischen Zersetzungen.

7) Der Nutzen, den die Kenntnifs der Diffusion von Salzlösungen bei den Untersuchungen über Endosmose gewähren mufs. Wenn das Diffusionsvermögen der Salze in einer Flüssigkeit bekannt ist, so wird es möglich seyn, die zusammengesetzte Wirkung bei endosmotischen Versuchen zu analysiren und den wahren Antheil der Membrane zu ermitteln.

Doch erst auf der Schwelle eines so umfangreichen Gegenstandes, wie die Diffusion der Flüssigkeiten, mufs ich jede Speculation der Feststellung von neuen Thatsachen und der Vermehrung meiner Resultate nachsetzen, deren gegenwärtiger Unvollkommenheit ich mir vollkommen bewufst bin.

Notiz über die Einwirkung der Wärme auf die Valeriansäure, nebst einigen Bemerkungen über die Formeln der Alkoholradicale;

von *Aug. Wilh. Hofmann.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London im April 1850.)

Die von Capt. Reynolds der Gesellschaft mitgetheilten Versuche haben die Existenz eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs dargethan, welcher von der Theorie seit lange anticipirt, der Beobachtung bis jetzt entgangen war. Dieser Körper wird wahrscheinlich noch vielfach unter den Producten der trocknen Destillation wasserstoffreicher Substanzen aufgefunden werden. Die in derlei Reactionen erhaltenen und bisher in der Regel als ölbildendes Gas betrachteten gasförmigen Producte mögen wohl neben letzterem nicht unbeträchtliche Mengen des Kohlenwasserstoffes $C_6 H_6$ enthalten haben und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs das gewöhnliche Kohlengas, weit entfernt seine leuchtenden Eigenschaften ausschliefslich der Gegenwart des ölbildenden Gases zu verdanken, bei genauerer Untersuchung einen Gehalt an Propylen, an Butylen und selbst an Amylen zeigen werde. Der von Capt. Reynolds betretene Weg, das zu untersuchende Gas mit Brom zu behandeln, könnte mit Vortheil zur Entscheidung dieser Frage befolgt werden.

Dieses Verfahren setzte mich in den Stand, mit Leichtigkeit das Auftreten des Propylens in einer Reaction nachzuweisen, welcher kürzlich mein Interesse zugewendet war. Valeriansäuredampf durch eine rothglühende Röhre geleitet, liefert neben flüssigen Producten ein beträchtliches Volum permanenten Gases, dessen Menge bis zu einem gewissen Grade von der Reactionstemperatur abhängig ist. Ohne die flüssigen Producte für den

Augenblick näher zu betrachten, will ich hier nur die Untersuchung des Gases mittheilen. Als seine Hauptbestandtheile werden Glieder der Kohlenwasserstofffamilie $C_n H_n$ erkannt, denen wechselnde Mengen von Kohlenoxyden beigemischt waren Nach der Entfernung der Kohlensäure mittelst eines Alkali's wurde der Kohlenwasserstoff durch Bromdampf absorbirt; das rückständige Gas brannte mit blauer Flamme und bestand gröfstentheils aus Kohlenoxyd. Beim Einleiten in Antimonchlorid entstanden reichliche Mengen Phosgengas, leicht kenntlich durch seinen erstickenden Geruch und seine Condensation bei Berührung mit Wasser, welches Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure aufnahm. Bei einigen Operationen war das aufgesammelte Gas, nachdem es successiv durch Kali, Brom, Antimonchlorid und Wasser gestrichen war, kaum mehr entzündlich und bestand vorzugsweise aus zufälliger atmosphärischer Luft; bei andern blieb eine kleine Menge brennbares Gas, ohne Zweifel Grubengas; mit Chlor bildete dieses Gas ölige Tropfen, wahrscheinlich von Chlorkohlenstoff.

Die durch Absorption der Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ erhaltene schwere Flüssigkeit wurde gewaschen und getrocknet der Destillation unterworfen. Erst bei 130° trat Sieden ein; die Hauptfraction ging zwischen 136° und 156° über, bei letzterer Temperatur entwickelte sich Bromwasserstoffsäure; von der Zersetzung einer kleinen Menge von Substitutionsproducten herrührend, deren Bildung während der Absorption kaum ganz vermieden werden kann. Bei der Rectification wurde das Thermometer zwischen 143 und 145° erträglich stationär, zwischen welchen Grenzen etwa die Hälfte der Verbindung überging.

Nicht im Stande, das Product, welches nur in kleinem Mafsstabe dargestellt worden war, gründlich zu reinigen, durfte ich von der Analyse nur Annäherungswerthe erwarten.

I. 0,4696 Grm. Oel gaben 0,3245 Grm. Kohlensäure und 0,1350 Grm. Wasser.

II. 0,2805 Grm. Oel gaben 0,5276 Grm. Bromsilber.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente :

Kohlenstoff	18,84
Wasserstoff	3,19
Brom	80,00.

Diese Werthe nähern sich in so hohem Grade den Procenten, welche Capt. Reynolds für sein bromwasserstoffsaures Brompropionyl fand, dafs ich kein Bedenken trage anzunehmen, dafs die untersuchte Bromverbindung in der That zum grofsen Theil aus diesem Product bestand, höchst wahrscheinlich mit einer kleinen Menge von Substitutionsproducten verunreinigt und Spuren der entsprechenden Glieder in der Aethylen- und Butylenreihe enthaltend. Zur Vergleichung füge ich die Procentgehalte dieser verschiedenen Substanzen bei :

	$C_4H_4Br_2$	$C_6H_6Br_2$	$C_8H_8Br_2$
Kohlenstoff	12,77	17,82	22,22
Wasserstoff	2,12	2,97	3,70
Brom	85,11	79,21	74,08
	100,00	100,00	100,00.

In dem Oele, welches am niedrigsten siedete, habe ich nur das Brom bestimmt.

0,3237 Grm. gaben 0,6455 Grm. Bromsilber.

Bromprocente 84,83.

Diese Zahl sowohl als der Siedepunkt zeigen hinlänglich, dafs die fragliche Flüssigkeit beinahe nur die Bromverbindung des ölbildenden Gases enthält.

Die Hauptmasse der Kohlenwasserstoffe, welche sich in der Zersetzung der Valeriansäure durch die Wärme entwickeln, bestehen demnach aus Propylen, welchem kleinere Mengen von Aethylen (ölbildendes Gas) und wahrscheinlich auch von Butylen beigemischt sind. Den letzteren Punkt konnte ich indessen nicht durch quantitative Versuche feststellen.

Die in der trocknen Destillation der Valeriansäure erhal-

tenen Resultate entsprechen keineswegs den Erwartungen, mit welchen ich den Versuch angestellt. Ich hatte gehofft, diese Säure das Verhalten der Essigsäure oder Benzoësäure unter ähnlichen Verhältnissen nachahmen zu sehen. Diese Säuren gehen bekanntlich unter Kohlensäureverlust in Grubengas (Methylol) und Benzol über; eine analoge Metamorphose der Valeriansäure würden die Bildung einer Verbindung $C_8 H_{10}$ veranlafst haben :

$$C_{10} H_{10} O_4 - 2 CO_2 = C_8 H_{10}.$$

Die angeführten Versuche zeigen, dafs eine derartige Substanz unter den gasförmigen Zersetzungsproducten nicht auftritt. Es scheint, dafs diese Verbindung *), unfähig bei der angewendeten Temperatur zu bestehen, sich zu stabileren Gliedern der Reihe $C_n H_n$ umsetzt, indem der überschüssige Wasserstoff entweder in der Form von Grubengas, oder als durch Reduction von Kohlensäure zu Kohlenoxyd entstandenes Wasser eliminirt wird. Verschiedene Versuche, bei welchen die Temperatur so weit herabgestimmt wurde, dafs beträchtliche Mengen Valeriansäure unzersetzt überdestillirten, führten zu ähnlichem Resultate; auch ergab sich keine Verschiedenheit als die Zersetzungsröhren mit Bimstein gefüllt, oder die Valeriansäure,

---

*) Die Glieder der Reihe $C_n H_{(n+2)}$ scheinen von viel geringerer Stabilität zu seyn als die Kohlenwasserstoffe, welche eine gleiche Zahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten enthalten. Auch die rasche Destillation der Margarinsäure, mit oder ohne Kalk, scheint nur Kohlenwasserstoffe der Familie $C_n H_n$ zu liefern; indessen bedarf dieser Gegenstand weiterer Untersuchung. Ebensowenig haben die verschiedenen Theere und Naphten, welche bisher untersucht worden sind, irgend welche im Systeme höher gelegene Homologe des Grubengases ergeben, während die entsprechenden Abkömmlinge der Reihe der aromatischen Säuren (Benzoësäure, Toluylsäure, Cuminsäure), nämlich Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol u. s. w. in beträchtlicher Menge sowohl im Theeröl der Kohle (Mansfield) als auch des Holzes (Cahours) aufgefunden worden sind.

zur Fixirung der Kohlensäure, mit einem Ueberschusse kaustischen Baryts destillirt wurde. In letzteren Versuchen schien sich neben den Kohlenwasserstoffen $C_n H_n$ eine gröfsere Menge von Grubengas und selbst Wasserstoffgas zu entbinden.

Es würde von Interesse seyn, diesen Versuch in der Buteryl- und Propionylreihe *) zu wiederholen; möglich, dafs die gröfsere Einfachheit der Glieder $C_6 H_8$ und $C_4 H_6$ sie gegen das Zerfallen in niedere Gruppen schützen mag.

Die Darstellung einer dem Grubengas homologen Verbindung in der Valerylreihe würde, abgesehen von der Vervollständigung einer bis jetzt sehr sparsam vertretenen Gruppe, von besonderem Belang gewesen seyn, insofern sie zur Entscheidung einer in der letzten Zeit angeregten Streitfrage hätte beitragen können.

Die Chemiker haben mit ungewöhnlichem Interesse die schönen Untersuchungen gelesen, welche in den letzten Jahren über die Isolirung der organischen Radicale veröffentlicht worden sind. In seiner bewundernswerthen Arbeit über die Electrolyse der Valeriansäure stellte Kolbe zuerst fest, dafs sich in diesem Processe neben verschiedenen anderen Producten ein Kohlenwasserstoff $C_8 H_9$ bildet, für welchen er im Sinne einer von ihm aufgestellten Hypothese den Namen *Valyl* vorschlug. Die obige Formel repräsentirt das Radical des bis jetzt fehlenden Alkohols der Buttersäure. Kolbe läfst es unentschieden, ob der fragliche Körper in der That dieses Radical ist, bemerkt aber, dafs die Dampfdichte desselben dieser Annahme genau entspricht. Die Electrolyse der Essigsäure und Buttersäure lieferte Kolbe ein ganz analoges Resultat, nämlich unter an-

---

*) Neuere Versuche mit der Propionsäure haben mich in der That gelehrt, dafs diese Säure keine Spur von Kohlenwasserstoffen $C_n H_n$ liefert. Das Nähere in der, in der Kürze zu veröffentlichenden Abhandlung. *A. W. H.*

dern Producten den Körper $C_2 H_3$, der sich als Radical des Methylalkohols betrachten läfst.

Derselbe Körper wurde später von Kolbe und Frankland aus einer wirklichen Alkoholverbindung dargestellt, nämlich aus dem Cyanmethyl, welches bei der Behandlung mit Kalium in Cyankalium und einen permanenten Kohlenwasserstoff zerfällt.

Die Fundgrube einmal geöffnet, folgte eine Entdeckung schnell der andern. Durch die Einwirkung des Zinks auf die Alkoholjodide erhielt Frankland bei einem weiteren Verfolge dieser Versuche das Aethyl $C_4 H_5$ und das Amyl $C_{10} H_{11}$.

Die Details dieser schönen Untersuchung, die mit grofser experimentaler Geschicklichkeit ausgeführt wurden, sind noch frisch in der Erinnerung der Gesellschaft.

Die Untersuchungen von Kolbe und Frankland bieten in mehrfacher Beziehung ein ganz besonderes Interesse. Die Isolirung der Radicale, welche so viele Analogien mit dem Wassersoff zeigen und dieses Element — unter gewissen Bedingungen sowohl in Säuren als auch in Basen — zu vertreten im Stande sind, die Isolirung dieser Elementargruppen erschien als der Schlufsstein eines theoretischen Gebäudes, in dessen Auf- und Ausbau die schönsten Entdeckungen der letzten zwanzig Jahre gewonnen wurden.

Aber ungeachtet des gröfsten Interesses, welches die Chemiker diesen Entdeckungen schenkten, scheinen nicht Alle von dem Character der neuen Radicale vollständig befriedigt.

Es hat wohl Niemand im Ernst von dem Aethal erwartet, dafs es wie Zink mit Wasser und Schwefelsäure Wasserstoff entwickeln, oder, wie das Eisen, die Lösungen des Kupfers und Antimons niederschlagen werde. Dagegen war Mancher der Ansicht — ob mit Recht oder Unrecht, lasse ich dahin gestellt seyn — diese Substanzen müfsten sich unter gewissen Umständen, wie der Wasserstoff, direct mit dem Chlor und anderen Ele-

menten vereinigen, und auf diese Weise, wie das Cyan oder das Kakodyl, die Rückbildung von Gliedern ihrer eigenen Familie veranlassen können. Dieser Ansicht widerstrebt allerdings die Abneigung des Chlors gegen den freien, und seine Zuneigung zum gebundenen Wasserstoff, in Folge deren bei der Einwirkung auf die Radicale Substitutionsproducte entstehen würden; allein andererseits scheint bei dem ölbildenden Gase und seinen Genossen in der That eine directe Verbindung mit dem Chlor Statt zu finden. So viel ist jedenfalls gewifs : bis jetzt hat man noch keinen Fall beobachtet, in welchem sich die Alkoholradicale direct mit einem anderen Elemente verbinden, oder in anderer Weise die Rückbildung einer Methyl-, Aethyl- oder Amylverbindung veranlassen.

Die Interpretation der in Rede stehenden Versuche wurde zuerst von einigen französischen Chemikern beanstandet. Gerhardt und Laurent *) sprachen die Ansicht aus, dafs die unter dem Namen Methyl und Aethyl beschriebenen Körper sich mit gröfserer Wahrscheinlichkeit als Homologe des Grubengases betrachten liefsen. In der That verdoppelt man die Formeln dieser Substanzen :

$$2\ C_2\ H_3 = C_4\ H_6 \text{ Aethylol (Aceten)}$$
$$2\ C_4\ H_5 = C_8\ H_{10} \text{ Butylol (Buten)}$$

so erhalten wir eine Reihe von Substanzen, deren Analogie mit dem Grubengas sogleich durch folgende Gleichungen in die Augen fällt.

$$\underbrace{C_4\ H_4\ O_4}_{\text{Essigsäure.}} - 2\ CO_2 = \underbrace{C_2\ H_4}_{\substack{\text{Grubengas} \\ \text{Methylol} \\ \text{(Formen).}}}$$

---

*) Compt. rend. Trav. Chim. 1850.

$$\underbrace{C_6 H_6 O_4}_{\text{Propionsäure.}} - 2\, CO_2 = \underbrace{C_4 H_6}_{\substack{\text{Aethylol} \\ \text{(Aceten).}}}$$

$$\underbrace{C_{10} H_{10} O_4}_{\text{Valeriansäure.}} - 2\, CO_2 = \underbrace{C_8 H_{10}}_{\substack{\text{Butylol} \\ \text{(Buten).}}}$$

Die eben mitgetheilten Versuche über die Einwirkung der Wärme auf die Valeriansäure wurden vorzugsweise zur Entscheidung dieser Frage angestellt. Hätte diese Reaction die Bildung des mit dem Namen Aethyl bezeichneten Körpers veranlafst, oder wäre ein Körper von derselben Zusammensetzung, aber mit verschiedenen Eigenschaften erhalten worden, so hätten wir uns entweder der einen oder der andern Ansicht zuwenden können. Leider hat der Versuch zu Resultaten geführt, welche mit beiden Ansichten vereinbar sind, indem die Reaction zu weit geht und die Bildung niedererer Glieder der Reihe $C_n H_n$ veranlafst.

Nicht im Stande, für den Augenblick die Frage durch den Versuch zu lösen, mufs ich mich darauf beschränken, der Gesellschaft einige Betrachtungen vorzulegen, welche zu einer genaueren Discussion und zu weiteren Versuchen über diesen Gegenstand und hoffentlich zu einer festeren Begründung des vielfach mifsbrauchten Wortes Radical führen dürften.

Die Voraussetzung der Existenz zusammengesetzter Radicale, welche, indem sie sich an Chlor-, Brom- oder Jodatome anlegen, die Bildung der Chloride, Bromide oder Jodide des Methyls, Aethyls und Amyls veranlassen, hat zu der weiteren Annahme geführt, dafs die Molecüle dieser Radicale 2 Volumen Dampf entsprechen. Auf diese Weise wird die Condensation der Dämpfe dieser Verbindungen analog der Condensation des Dampfes der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure :

2 Vol. Wasserstoff + 2 Vol. Chlor = 4 Vol. Chlorwasserstoffsäure
2 „ Aethyl + 2 „ Chlor = 4 „ Chloräthyl
2 „ Amyl + 2 „ Jod = 4 „ Jodamyl.

Die Dampfcondensation der radicalen Kohlenwasserstoffe weicht demnach von der der gewöhnlichen Kohlenwasserstoffe ab, deren Aequivalent man stets 4 Volumen Dampf entsprechend gefunden hat. In einigen Fällen haben Zweifel obgewaltet, allein es ist bemerkenswerth, dafs ein sorgfältiges Studium der Zersetzungsproducte stets zu Formeln geführt hat, welche mit der obigen Verdichtungsweise übereinstimmen. Nur das Mesitilen machte seither eine Ausnahme von dieser Regel, — sein Dampf schien eine andere Constitution zu besitzen — bis die sorgfältige Dichte-Bestimmmung von Cahours auch diese Anomalie beseitigte.

Die besondere Verdichtungsweise, welche wir für die Methyl, Aethyl und Amyl genannten Körper, wenn wir sie als die Radicale $C_2 H_3$, $C_4 H_5$, $C_{10} H_{11}$ betrachten, anzunehmen haben, verschwinden natürlich, wenn wir ihre Formeln verdoppeln. Die Ausdrücke $C_4 H_6$, $C_8 H_{10}$ und $C_{20} H_{22}$, würden, wie die aller übrigen Kohlenwasserstoffe, 4 Volumen Dampf entsprechen.

In Abwesenheit entscheidender Versuche über die Metamorphosen der fraglichen Körper, würde es gewifs gewagt seyn, letztere Formeln den von Kolbe und Frankland aufgestellten vorzuziehen, wenn nicht die Eigenschaften dieser Körper bis zu einem gewissen Grade einen solchen Tausch befürworteten. Nun scheinen aber die Siedepunkte der Annahme 4volumiger Formeln jeden Falls günstig.

H. Kopp hat zuerst auf die regelmäfsigen Differenzen zwischen den Siedepunkten homologer Flüssigkeiten aufmerksam gemacht. Als durchschnittliches Resultat der bis zur Zeit seiner Arbeit veröffentlichten Beobachtungen gab er die Zahl 19 als die Siedepunktsdifferenz zweier analoger Verbin-

dungen, deren Zusammensetzung durch C_2 H_2 von einander abweicht.

Die beobachteten Zahlen sind oft etwas kleiner, häufig auch etwas gröſser. Benzol (C_{12} H_6) siedet bei 80°, Toluol (C_{14} H_8) bei 108°, die Differenz beträgt 28°; Cumol (C_{18} C_{12}) siedet bei 148°, Cymol bei 175°, Differenz 27°. Ich gebe gerne zu, daſs unsere Kenntnisse bezüglich der Siedepunkte noch sehr mangelhaft sind; jedoch kann die Existenz einer Gesetzmäſsigkeit der Art, wie sie Kopp beobachtet hat, für einen gewissen Umfang der Thermometerscale nicht geläugnet werden. Betrachten wir nunmehr die bis jetzt beobachteten Siedepunkte der Radicale. Methyl und Aethyl müssen auſser Betracht gelassen werden, da sie bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind. Das Butyl (Valyl), welches man bei der Electrolyse der Valeriansäure erhält, siedet bei 108°. Das Amyl, welches ursprünglich durch Einwirkung von Zink auf Jodamyl und später von Gosleth und Brazier bei der electrischen Zersetzung der Capronsäure erhalten wurde, siedet bei 155°, das Capryl (Caproyl) endlich, wenn wir diese Bezeichnung für einen ebenfalls von Gosleth und Brazier durch die analoge Zersetzung der Oenanthylsäure erhaltenen Körper annehmen, siedet bei 202°.

Name	Formel	Siedepunkt	Differenz
Butyl (Valyl)	C_8 H_9	108°	47
Amyl	C_{10} H_{11}	155°	47
Capryl	C_{12} H_{13}	202°	47.

Diese anomalen Differenzen der fraglichen Siedepunkte, welche in der That in den angeführten Beispielen für eine Elementardifferenz von C_2 H_2 sich beinahe noch einmal so groſs ergeben, als die gröſste jemals beobachtete, verschwinden, sobald wir Formeln annehmen, welche 4 Volumen Dampf entsprechen, wie man aus der folgenden Zusammenstellung ersieht, in welcher angenommen ist, daſs die Siedepunkte der fehlen-

den Glieder in der Mitte liegen zwischen denen der beiden beobachteten.

Name	Formel	Siedepunkt	Differenz
Butyl (Valyl)	C_{16} H_{18}	108°	23
» »	C_{18} H_{20}	131°,5	23
Amyl	C_{20} H_{22}	155°	23
»	C_{22} H_{24}	178°,5	23
Capryl	C_{24} H_{26}	202°	23.

Die Siedepunkte sprechen sicherlich zu Gunsten der letzteren Formel, so sehr, in der That, dafs, glaube ich, hätte man diese Substanzen zuerst in dem Steinkohlentheer oder in irgend einer bei den mannigfaltigen Destillationsprocessen sich bildenden theerartigen Flüssigkeiten aufgefunden, nur wenige Chemiker andere als viervolumige Formeln angenommen haben würden, vorausgesetzt, dafs sie nicht weitere Beobachtungen gemacht, welche sie zum Abweichen von der gewöhnlichen Regel veranlafst hätten.

Die 2 Volumen Dampf entsprechenden Formeln haben ihre Hauptstütze in den merkwürdigen Umständen, unter denen diese sogenannten Radicale sich bilden. Jodwasserstoffsäure und Zink geben Jodzink und Wasserstoff, auf dieselbe Art, sollte man denken, werde das Jodid eines Alkoholradicals, Jodzink und das Alkoholradical liefern.

Hier stellt sich in der That ein sehr auffallender Parallelismus heraus, nichts desto weniger ist die Analogie nicht ganz vollkommen, insofern wir bei der Einwirkung von Zink auf Wasserstoffsäure keine dem Zinkmethyl entsprechende Verbindung von Zink und Wasserstoff erhalten *).

*) Die Existenz von andern Metallhydrüren, wie Arsenikwasserstoff und Antimonwasserstoff, veranlafste mich, die Wirkung von *trockner* Chlorwasserstoffsäure auf Zink zu studiren, welches in einer Verbrennungsröhre der *niedrigsten* Temperatur, bei welcher die Reaction

Niemand wird läugnen wollen, dafs die Bildungsweise einer Verbindung immer als ein höchst wichtiges Element bei Aufstellung ihrer Formel betrachtet werden mufs und in dem vorliegenden Falle scheint allerdings diese Entstehungsweise zu Gunsten der 2 volumigen Formeln zu sprechen.

Nichts desto weniger möchte es nicht schwer seyn, viele Fälle anzuführen, in welchen zu ausschliefsliche Berücksichtigung der Bildungsweise zur Aufstellung von Formeln geführt hat, welche in Folge weiterer Versuche später verworfen werden mufsten. Bald nach der Entdeckung des Amyl-Alkohols studirte Cahours *) die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Fuselöl; er erhielt einen Kohlenwasserstoff, der bei 160° siedete und welcher sofort als das dem ölbildenden Gase entsprechende Glied der Amylreihe $C_{10}\ H_{10}$ betrachtet wurde. Nichts erschien einfacher, als die Bildung dieses Körpers:

$$C_{10}\ H_{12}\ O_2 - 2\ HO = C_{10}\ H_{10}.$$

Die Dichtigkeits-Bestimmung, welche derselbe anstellte, zeigte, dafs die oben gegebene Formel 2 Vol. Dampf entsprach, und Cahours bemerkte damals sehr bezeichnend, dafs sich der gewohnte Parallelismus zwischen der Aethyl- und Amylreihe in der anomalen Condensationsweise der Elemente dieses Kohlenwasserstoffs verläugne, indem das ölbildende Gas, das entsprechende Glied der Aethylreihe, 4 Volumina Dampf bildet.

---

noch eintrat, ausgesetzt war; eine Verbindung von Wasserstoff und Zink würde, wenn sie sich ähnlich verhielte, wie Zinkmethyl, bei der Berührung mit Wasser, Wasserstoff und Zinkoxyd liefern :

$$C_2\ H_3\ Zn + HO = C_2\ H_4 + Zn\ O$$
$$H\ Zn + HO = H_2 + Zn\ O,$$

und könnte in Folge dieser Zersetzung der Beobachtung entgangen seyn; das Gas jedoch, welches bei der obigen Reaction erhalten wurde, selbst in vollständig trocknen Gefäfsen aufgefangen, erwies sich frei von Zink.

*) Ann. Ch. Phys. [2] LXX, 81.

Wenige Jahre verflossen und Balard, der diese Reaction in einem gröfseren Maafsstabe studirte und Chlorzink als Entwässerungsmittel anwandte, entdeckte das wirklich dem ölbildenden Gase entsprechende Glied : C_{10} H_{10}, das wahre Amylen, das bei 39° siedet und wie das ölbildende Gas 4 Vol. Dampf entspricht. Balard zeigte, dafs Cahours' Kohlenwasserstoff, der nunmehr den Namen Paramylen führt, durch :

$$C_{20}\ H_{20},$$

entsprechend 4 Volumen Dampf, dargestellt werden kann, eine Formel, welche mit dem Siedepunkt dieser Verbindung in vollkommenem Einklange steht. Derselbe Chemiker fand, dafs bei dieser Reaction noch ein drittes Glied derselben Familie, das Metamylen :

$$C_{40}\ H_{40}$$

gebildet wird, dessen Formel ebenfalls 4 Vol. Dampf entspricht.

Aehnliches gilt von den Kohlenwasserstoffen, die aus Aceton durch Elimination von Wasser entstehen, welches ihm durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entzogen wird. Das Mesitilen hat nach und nach eine ganze Reihe von Formeln erhalten, sämmtlich von derjenigen abweichend, welche sein Entdecker ihm beilegte, der sich von der angenommenen Analogie dieses Productes mit dem ölbildenden Gase leiten liefs. Der Siedepunct dieses Körpers schien viel zu hoch für die angenommene Formel und aus dem Studium einer Reihe von Metamorphosen ergab sich alsbald, dafs sein Aequivalent in der That dreimal gröfser ist, als das durch die ursprüngliche Formel ausgedrückte. Ebenso könnte man die Veränderung anführen, die die Formel des Acetons selbst erlitten hat, welche verdoppelt wurde wegen des Verhaltens dieses Körpers gegen Reagentien sowohl, als in Folge der Bestimmung seiner Dampfdichte.

Es möchte nicht schwer seyn, eine Menge von Fällen aufzuzählen, welche in ähnlicher Art bekunden, wie Atome niederer Ordnung die Tendenz haben, sich in Molecülen von höheren

Aequivalenten zu polymerisiren und in keiner Gruppe von Körpern vielleicht findet sich diese Neigung bestimmter ausgesprochen, als bei den Alkoholverbindungen.

Es möchte daher als keine ganz ungewöhnliche Zersetzungsweise erscheinen, wenn wir annehmen, dafs unter dem Einflusse des Zinks 2 Atome des hypothetischen Radicals Amyl sich vereinigen, um den Kohlenwasserstoff : $C_{20}\ H_{22} = 2\ C_{10}\ H_{11}$ zu erzeugen :

$$2\ (C_{10}\ H_{11}\ J) + Zn_2 = 2\ Zn\ J + C_{20}\ H_{22}.$$

Diese Gleichung dürfte in der That in jeder Beziehung befriedigend erscheinen; sie wäre in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Körpers, soweit die Beobachtung reicht — mit der gewöhnlichen Condensationsweise der Kohlenwasserstoffe, mit dem Siedepunkt — und endlich würde sie sogar in besserem Einklang mit den secundären Zersetzungsproducten, nämlich dem Amylen und Amylhydrür (Amylol) stehen.

Von den beiden Gleichungen :

$$C_{20}\ H_{22} = C_{10}\ H_{12} + C_{10}\ H_{10}$$
$$2\ C_{10}\ H_{11} = C_{10}\ C_{12} + C_{10}\ H_{10},$$

hat die erstere sicherlich mehr Analogie für sich — jedoch lege ich auf diesen Punkt nicht viel Gewicht. Die Annahme der verdoppelten Formeln würde überdiefs eine andere Schwierigkeit beseitigen, welche das anomale Verhältnifs der Siedepunkte des Amylens, des Amylhydrürs und des Amyls bieten :

		Siedepunkt
Amylen .	$C_{10}\ H_{10}$	39°
Amyl . .	$C_{10}\ H_{11}$	155°
Amylhydrür	$C_{10}\ H_{12}$	30°.

Es scheint auf den ersten Blick sonderbar, dafs der Siedepunkt von $C_{10}\ H_{10}$ durch die Assimilation von 1 Aeq. Wasserstoff mehr als 100° steigen soll, während wir doch gewöhnlich finden, dafs Wasserstoffaufnahme den Siedepunkt herabdrückt, und dafs ferner der Siedepunkt des Amyls in so auffallender Weise durch

die Aufnahme derselben Menge Wasserstoff herabgestimmt werden soll. Allein auch hierauf lege ich kein besonderes Gewicht, weil obige Formeln verschiedenen Volumen entsprechen und darum nicht wohl mit einander verglichen werden können. Ueberdiefs weifs Jedermann, dafs unsere Vorstellungen über den Einflufs des Wasserstoffs auf Siedepunkte noch sehr unvollkommen sind — so ist der Siedepunkt des Broms beträchtlich höher, als der des Bromwasserstoffs, während die Cyanwasserstoffsäure bei einer höheren Temperatur siedet, als das Cyan selbst.

Die Metamorphosen der Radicale, welche am sichersten den Vorzug der einen oder der andern Formeln entscheiden könnten, sind bis jetzt nur sehr unvollkommen studirt. Die Thatsachen jedoch, mit denen wir seither bekannt geworden sind, stehen durchaus nicht im Widerspruch mit den Doppelformeln.

Kolbe glaubt, dafs das Product der Destillation von Valyl mit Salpetersäure, Nitrobuttersäure enthalte; die Flüssigkeit, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amyl erhalten wird, zeigt nach Frankland einen starken Geruch nach Valeriansäure.

Diese Beobachtungen sind vollständig im Einklang mit der Theorie. Die respectiven Radicale gehen über in die Hydrate von Amyloxyd und Butyloxyd, welche unter dem fortdauernden Einflufs des mächtigen Oxydationsmittels sich in die entsprechenden Säuren verwandeln. Allein die Bildung dieser Säuren läfst sich mit der Annahme der Doppelformeln ohne Schwierigkeit vereinigen.

Nehmen wir an, dafs diese Säuren wirklich gebildet werden — eine Annahme, die noch durch weitere entscheidende Versuche zu beweisen ist *) — so steht ihre Bildung sicherlich

*) Brazier und Gosleth haben seitdem gefunden, dafs sich das Capryl wirklich, obwohl sehr schwierig, in Capronsäure verwandelt, so dafs der oben angeregte Zweifel als beseitigt zu betrachten ist.

nicht im Widerspruche mit der Aufstellung der Doppelformeln. Wir wissen, dafs die Oelsäure bei der Behandlung mit Salpetersäure sämmtliche Glieder der Säurereihe $C_n\ H_n\ O_4$ liefert, von der Caprinsäure bis herab zur Ameisensäure. Die höheren Glieder dieser Reihe gehen mit der gröfsten Leichtigkeit in die niederen Glieder über, die Pelargonsäure wird zur Caprylsäure, zur Oenanthylsäure und selbst zur Capronsäure. Das Cymol und das Cumol verwandeln sich unter dem Einflufs von Oxydationsmitteln, das erstere ($C_{20}\ H_{14}$) in Toluylsäure ($C_{14}\ H_8\ O_4$) — das letztere ($C_{18}\ H_{12}$) in Benzoësäure ($C_{14}\ H_6\ O_4$). Es ist also kein Grund vorhanden, wefshalb die Kohlenwasserstoffe $C_{20}\ H_{22}$ und $C_{16}\ H_{18}$ nicht in Valeriansäure und Buttersäure übergehen sollten.

Die Einwirkung des Chlors, welches vielleicht die Frage am schnellsten zur Entscheidung bringen dürfte, ist bis jetzt nur in einem besonderen Falle studirt worden. Die Resultate der Einwirkung des Chlors auf das in der Zersetzung des Cyanäthyls durch Kalium entwickelte Methyl sind bemerkenswerth. Kolbe und Frankland erhielten unter diesen Umständen Chlorwasserstoffsäure und einen neuen chlorhaltigen Körper von der Formel : $C_4\ H_5\ Cl$, welcher, wie man sieht, die Zusammensetzung des Chloräthyls hat. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen, je nachdem man die Formel : $C_2\ H_3$ oder $C_4\ H_6$ annimmt, diese Metamorphose :

$$2\ C_2\ H_3 + 2\ Cl = C_4\ H_5\ Cl + H\ Cl$$
$$C_4\ H_6 + 2\ Cl = C_4\ H_5\ Cl + H\ Cl.$$

Die weit gröfsere Einfachheit der zweiten Gleichung ist Kolbe und Frankland nicht entgangen. Sie sprechen sich nunmehr dahin aus, dafs der in dem obenangeführten Processe erhaltene Körper von dem wahren Methyl, welches durch die Electrolyse der Essigsäure und durch die Einwirkung des Zinks auf das Jodmethyl erhalten werde, verschieden, aber mit demselben

isomer sey. Eine wirkliche Verschiedenheit ist indessen bis jetzt noch nicht durch den Versuch festgestellt. (S. Nachschrift.)

Wie die Frage eben steht, so sind über die im Vorstehenden betrachteten Körper zwei Ansichten ausgesprochen worden. Kolbe und Frankland nehmen die Existenz zweier Reihen von Verbindungen an — die eine dieser Reihen enthält die Radicale, deren Formeln 2 Vol. Dampf entsprechen; die zweite enthält die Homologe des Grubengases, die Hydrüre der Radicale, deren Aequivalente durch 4 Vol. Dampf dargestellt werden.

Nach dieser Ansicht haben wir :

Methyl . .	$C_2 H_3$	Methylol	$C_2 H_4$	Formen
Aethyl . .	$C_4 H_5$	Aethylol	$C_4 H_6$	Aceten
Propyl *) .	$C_6 H_7$		$C_6 H_8$	
Butyl (Valyl)	$C_8 H_9$		$C_8 H_{10}$	
Amyl . . .	$C_{10} H_{11}$	Amylol	$C_{10} H_{12}$	Valeren
Caproyl . .	$C_{12} H_{13}$		$C_{12} H_{14}$.	

Nach Gerhardt's und Laurent's Ansicht gehören alle diese Körper in eine Klasse — sie sind sämmtlich Homologe des Grubengases und werden sämmtlich durch 4 Vol. Dampf repräsentirt. Diese Ansicht stellt die folgenden Reihen auf :

Methylol (Formen)	$C_2 H_4$	
Aethylol (Aceten)	$C_4 H_6$	Methyl?
	$C_6 H_8$	
Butylol (Buteren)	$C_8 H_{10}$	Aethyl?
Amylol (Valeren)	$C_{10} H_{12}$	Amylhydrür?
	$C_{12} H_{14}$	
	$C_{14} H_{16}$	
Caprylol (Caprinen)	$C_{16} H_{18}$	Butyl (Valyl)?
	$C_{18} H_{20}$	

*) Mit diesem Namen könnte man den von Kolbe in der Electrolyse der Buttersäure erhaltenen Kohlenwasserstoff benennen, dessen Untersuchung noch nicht vollendet ist.

Caprilol *) (Capren)	$C_{20}\ H_{22}$	Amyl?
	$C_{22}\ H_{24}$	
Laurylol (Lauren)	$C_{24}\ H_{26}$	Capryl?

Im Vorstehenden habe ich angedeutet, dafs mir die Siedepunkte der Radicale für die Annahme viervolumiger Formeln zu sprechen scheinen, und es bleibt dem Versuche vorbehalten, dieser Ansicht weitere Stütze zu geben. Ich bin aber defswegen keineswegs geneigt, zu behaupten, dafs die sogenannten Radicale, wie es die zweite Tabelle andeutet, in der That Körper von ähnlicher Constitution, mit einem Worte Homologe des Grubengases seyen, wie diefs Gerhardt und Laurent annehmen.

Wenn wir uns der endlosen Isomerien erinnern, welchen wir auf dem ganzen Gebiete der organischen Chemie begegnen und besonders unter den Kohlenwasserstoffen — Jeder denkt an die zahlreiche Familie $C_{20}\ H_{16}$ —, so dürfen wir annehmen, dafs die Radicale, obwohl sie dieselbe Condensationsweise zeigen, dennoch mit den Homologen des Grubengases nicht identisch, sondern nur isomer sind; eine Ansicht, die indessen einzig und allein durch den Versuch entschieden werden kann.

Wenn die vorstehenden Betrachtungen uns zu einer, von der ursprünglichen Ansicht der Entdecker der Radicale etwas abweichenden Anschauungsweise geführt haben — wenn wir nicht zugeben mögen, dafs die gedachten Körper wirklich die Molecüle darstellen, welche sich im Sinne der electrochemischen Theorie mit dem Chlor, Brom und Jod verbinden, um die entsprechenden zusammengesetzten Aether zu erzeugen —, so sind wir auf der andern Seite weit entfernt, den innigsten Zusammenhang dieser Körper mit den Stamm-Alkoholen leugnen zu wollen. Diese Beziehung ist hinreichend in der Bildungsweise dieser Körper gegeben **).

*) Wäre statt Caprilol vielleicht nicht Caprinol als passender vorzuschlagen? Die von Hofmann hier angewandte Nomenclatur weicht ab von der von ihm Chem. Soc. Qu. J. III, 130 gebrauchten.

**) Und hat neuerdings weitere Stütze in der Rückbildung der Säure aus den Radicalen gefunden.

Die Alkoholradicale scheinen zu den Alkoholen in demselben Verhältnifs zu stehen, wie das Benzoyl und das Stilben zu der Benzoylgruppe, oder wie die Acetone zu ihren Muttersäuren. Alle diese Körper erzeugen sich durch die Verschmelzung zweier organischer Molecüle und können unter dem Einflusse starker Agentien wieder gespalten werden, wodurch die Rückbildung von Gliedern der ursprünglichen Ordnung vermittelt ist. Der Benzoyltypus (C_{14}), wenn er in Benzoyl oder Stilben (C_{28}) übergeht, liefert die Verbindungen $C_{28}\ H_{10}\ O_4$ und $C_{28}\ H_{12}$, welche durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln wieder zu Gliedern der ursprünglichen Reihe — zu Bittermandelöl und Benzoësäure zurückgeführt werden können. In ähnlicher Weise erheben wir uns auf der Scale, wenn wir die Essigsäure in Aceton verwandeln, und wir steigen wieder abwärts, wenn wir das Aceton wieder zu Essigsäure oxydiren. In ganz ähnlicher Weise könnten die Alkoholradicale sich in die entsprechenden Säuren verwandeln.

Schliefslich noch die Bemerkung, dafs, sollte sich im Widerspruche mit der hier ausgesprochenen Ansicht die Betrachtungsweise von Gerhardt und Laurent bestätigen, sollte der Versuch die fraglichen Körper wirklich als Homologe des Grubengases charakterisiren, so werden dieselben, obwohl der Würde von Radicalen in der Auffassung der electrochemischen Theorien beraubt, das Interesse der Chemiker nicht weniger in Anspruch nehmen. Jedermann weifs, welche innige Beziehungen die Versuche von Dumas, Regnault und Melsens zwischen der Methylreihe und dem Grubengase entwickelt haben und dafs das letztere unter dem Einflufs des Chlors in Chlormethyl übergehen kann.

Wir dürfen annehmen, dafs die im System höher gelegenen Homologe des Grubengases ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Wäre diefs der Fall, so würde uns das Aethyl (im Sinne der Gerhardt-Laurent'schen Auffassung), als Butylol $C_8\ H_{10}$

betrachtet, die ganze Reihe des Butylalkohols in die Hände geben. Diese Reaction könnte ein allgemeines Verfahren zur Darstellung der Alkohole geben, und diese noch lückenhafte Gruppe könnte sich in ähnlicher Weise vervollständigen, wie schon die parallele Reihe der fetten Säuren.

Nachschrift.

Die auf vorstehenden Seiten mitgetheilten Bemerkungen wurden schon im April 1850 der chemischen Gesellschaft in London vorgelesen; sie waren in dieser Ausdehnung nicht für die Annalen bestimmt, zumal sie über keine neue Versuche berichten. Da indessen von dem Inhalte derselben mehrfach Notiz genommen worden ist, so fand ich mich veranlafst, sie nachträglich mitzutheilen.

Seit dieselben veröffentlicht wurden, ist die Frage langsam in eine neue Phase getreten. Nach dem, was Hr. Gerhardt *) und namentlich Hr. Laurent **) seither über diesen Gegenstand veröffentlicht haben, scheint zwischen ihrer Ansicht und der von mir in obiger Vorlesung geäufserten Meinung kein reeller Unterschied mehr Statt zu finden. Herr Gerhardt giebt zu, dafs die Radicale den Grubengas-Homologen nur isomer, nicht diese Homologe selbst seyen (que le gas des marais ne soit que l'homologue d'une série d'isomères de ces hydrocarbures). Herr Laurent geht noch weiter; er ist der Ansicht, dafs in den Radicalen der Kohlenstoff (und wohl auch der Wasserstoff) in zwei Formen existirt, d. h. dafs ein Radical $C_n H_{n+2}$ aus $2\, C_{\frac{n}{2}} H_{\frac{n+2}{2}}$ besteht. Hinsichtlich weiterer Details verweise ich auf die Abhandlungen beider Chemiker, welche mir ein gegenseitiges Verständnifs extremer Ansichten anzubahnen scheinen.

*) Compt. rend. Trav. Chim. 1850, 233.

**) Ebendaselbst 241.

Was demnach die Homologie der Radicale mit den höheren Gliedern der Grubengasreihe anlangt, so kann dieselbe als beseitigt betrachtet werden. Herr Frankland selbst hat zur Entscheidung dieser Frage beigetragen, indem er das Verhalten des aus Cyanäthyl und des durch Electrolyse der Essigsäure dargestellten Methyls gegen Chlor mit einander verglich. Seine Versuche, welche noch nicht im Detail mitgetheilt sind, haben ihn zur Annahme einer moleculären Verschiedenheit dieser gleich zusammengesetzten Körper geführt. Ersteres Gas sowohl, als das durch Einwirkung von Wasser auf Zinkäthyl und früher gleichfalls als Methyl beschriebene Gas erkennt Hr. Frankland nunmehr, wie diefs Gerhardt schon früher gethan, als ein Homologon des Grubengases an, und beseitigt hierdurch einen Irrthum, welcher den letztern Chemiker zu der Annahme der Homologie der Radicale überhaupt mit dem Grubengase veranlafst hatte.

Die Discussion dreht sich demnach nur noch um die Frage: sind die Radicale durch zweivolumige oder viervolumige Formeln dargestellt? Diese Frage ist inzwischen der Lösung kaum näher gebracht worden. Herr Frankland hat die zweivolumigen Formeln vertheidigt, seine Abhandlung ist jedoch noch nicht veröffentlicht. Indessen scheint er vorzugsweise besorgt, den radicalen Charakter der Kohlenwasserstoffe aufrecht zu erhalten, der aber im Ganzen bei der Entscheidung der schwebenden Frage nur wenig in Betracht kommt. Denn es läfst sich ebensowohl ein Aethylradical von der Formel: $C_8\ H_{10}$, als von der Formel: $C_4\ H_5$ denken.

Was die Einwendungen gegen die auf die Siedepunkte gegründete Argumentation für die höheren Formeln anlangt, so würde es nicht schwer gewesen seyn, noch andere und selbst schlagendere Gegenbeispiele anzuführen; allein man möge nicht vergessen, dafs ich die Siedepunkte nur als Fingerzeige angesehen habe, die uns auffordern, eine zweifelhafte Frage durch

den Versuch zu entscheiden. Immerhin bleibt es auffallend, dafs für eine Reihe von Verbindungen, welche ebenfalls ungewöhnliche Siedepunktdifferenzen zeigen und welche gleichfalls bisher durch zweivolumige Formeln ausgedrückt wurden, die Annahme 4volumiger Formeln inzwischen unabweisbar geworden ist. Ich erinnere hier an die schönen Versuche des Hrn. Williamson, welche zeigen, dafs der Alkohol durch $C_4\ H_6\ O_2$ dargestellt, die gewöhnliche Aetherformel verdoppelt werden mufs. Dasselbe gilt natürlich auch für die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Schliefslich möchte ich noch einige *Versuche* mittheilen, welche ich über die Frage: $C_4\ H_5$ oder $C_8\ H_{10}$? angestellt habe — Versuche, welche bis jetzt leider kein entscheidendes Resultat gegeben haben, aber möglicher Weise den Weg andeuten, dessen Verfolgung die Frage lösen könnte.

Im Sinne der Auffassung, dafs die Alkoholradicale durch Verdoppelung der in den Alkoholverbindungen als präexistent angenommenen Atomcomplexen entstanden seyn möchten, habe ich versucht, ob es nicht möglich sey, Verbindungen ähnlicher Art von *verschiedenen* Radicalen zu erhalten. Die Möglichkeit, verschiedene Radicale in die Stelle der drei Wasserstoffäquivalente im Ammoniak einzuführen, sowie die Existenz der neuen Doppeläther, schien diesem Versuch einigen Erfolg zu versprechen.

Ich brachte zu dem Ende Jodamyl und Zinkäthyl zusammen, indem ich hoffte, dafs sich in diesem Falle Jodzink und Aethylamyl bilden würde:

$$C_4\ H_5\ Zn + C_{10}\ H_{11}\ J = Zn\ J + C_4\ H_5,\ C_{10}\ H_{11}.$$

Die Mischung wurde längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren erwärmt. Aber sey es, dafs die Temperatur nicht hoch genug war, oder dafs die Einwirkung der Wärme nicht lange genug gedauert hatte, beim Oeffnen der Röhre fand ich die gewünschte Wirkung nicht eingetreten. Die überdestillirende Masse bestand

aus einem Gemische von Jodamyl und Zinkäthyl. Ich hatte in diesem Processe einen Kohlenwasserstoff C_{14} H_{16} von etwa 80 bis 90° Siedepunkt zu erhalten gehofft, dessen Erzeugung die in Rede stehende Frage entschieden haben würde. Ich hatte die Absicht, dem Zinkäthyl das Zinkmethyl zu substituiren, dessen Zersetzungsdispositionen stärker ausgeprägt sind, habe aber die Fortsetzung dieser Versuche vertagt, um die versprochene genauere Beschreibung dieser merkwürdigen Verbindungen abzuwarten.

Chemische Untersuchung der Adelheidsquelle zu Heilbrunn in Oberbayern;

von Dr. *Max Pettenkofer.*

Selten ist wohl eine und dieselbe Mineralquelle in kurzer Zeit so oft Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, als die ihres Jodgehaltes wegen so berühmt gewordene Adelheidsquelle zu Heilbrunn im bayerischen Oberlande. Es wurden in einem Zeitraume von 16 Jahren sieben quantitative Analysen veröffentlicht, die im Gehalte des Wassers an Kochsalz und an fixen Bestandtheilen überhaupt ziemlich übereinstimmen, aber in den übrigen Details oft bedeutend von einander abweichen *).

---

*) Untersuchung der Adelheidsquelle :

1) A. Vogel sen. zu München. — Dessen Mineralquellen des Königreichs Bayern. München 1829, p. 84. Vogel hat zuerst den Jodgehalt dieser Quelle entdeckt, und hierüber der k. Akademie der Wissenschaften bereits am 18. Nov. 1825 Vortrag erstattet. Seine vollständige Analyse publicirte er erst in seinem angeführten Buche.

Die Untersuchung wurde im Monat November und December 1849 im chemischen Laboratorium der Universität von mir ausgeführt, und zwar mit einem Wasser, welches im Frühlinge desselben Jahres zu Heilbrunn in Glasflaschen gefafst, wohl verkorkt und verpicht nach München gesendet und in einem kühlen Gewölbe aufbewahrt worden war.

Zur quantitativen Bestimmung der fixen Bestandtheile wurden dieselben, nachdem sie in einer Platinschale zur Trockne gebracht, durch Behandlung mit Wasser in unlösliche und lösliche geschieden und beide getrennt analysirt.

Bestimmung des Jodnatriums.

I. 6,826 Grm. der in Wasser löslichen Bestandtheile wurden mit Alkohol wiederholt ausgekocht, bis er kein Jodnatrium mehr aufnahm, verdampft, in Wasser gelöst und unter Zusatz von etwas Salzsäure mit Palladiumchlorür gefällt. — Der Rückstand, den der Alkohol gelassen, wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure neutralisirt und mit Palladiumchlorür auf einen etwaigen Rückhalt an Jod geprüft. Der Alkohol hatte wirklich nicht alle Jodverbindung aufgenommen. — Die beiden Niederschläge auf einem tarirten Filter gesammelt gaben 0,039 Grm. Palladiumjodür = 0,02747 Jod = 0,03244 Grm. Jodnatrium.

---

2) E. Dingler zu Augsburg. Polytechnisches Journal. Jahrgang 1836. Bd. I, S. 181.

3) N. Fuchs zu München 1833, in Wetzler's Adelheidsquelle etc. Augsburg 1839. Dritte Auflage. S. 33.

4) Barruell zu Paris 1835, in Wetzler's Adelheidsquelle etc. S. 34.

5) G. Bauer zu Berlin 1841, in Vetter's Annalen der Struve'schen Brunnenanstalt. Jahrg. I, S. 151.

6) L. A. Buchner jun. zu München, Juni 1842, in Buchner's Repertorium. Bd. LXXXII, S. 321.

7) L. A. Buchner jun. etc. August 1842, ebendas.

II. Das Auskochen des Salzes mit Alkohol wurde defshalb vorgenommen, damit der gröfste Theil der Natronsalze vom Jodnatrium geschieden blieb, weil die Fällung des Palladiumjodürs bei Gegenwart von sehr viel Natronsalzen immer etwas Mifsliches hat. — Da aber nicht alles Jodnatrium ausgezogen werden konnte, so wurde bei diesem Versuche, wo 6,880 Grm. Salz verwendet wurden, dasselbe zuerst in der möglichst geringen Menge Wasser gelöst und dann mit dem 3- bis 4fachen Volum Alkohol vermischt, wodurch alles kohlensaure Natron und der gröfste Theil des Chlornatriums wieder gefällt wurden. Dieser Niederschlag zeigte sich nach dem Auswaschen mit Alkohol frei von Jod und Brom, — deren Verbindungen mithin bei dieser Behandlung vollständig in der alkoholischen Lösung bleiben. — Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Palladiumchlorür versetzt. Es wurden erhalten 0,0395 Palladiumjodür = 0,02782 Jod = 0,03285 Jodnatrium.

III. 6,886 Grm., ebenso wie II. behandelt, lieferten 0,040 Palladiumjodür = 0,0281 Jod = 0,0331 Jodnatrium.

Berechnet man diese drei Bestimmungen auf die 480 Grm. Wasser entsprechende Menge Salz, nämlich 2,8895, so ergiebt sich :

$$\begin{array}{rl} \text{I.} & 0{,}0137 \\ \text{II.} & 0{,}0138 \\ \text{III.} & \underline{0{,}0138} \end{array}$$

$$\text{Mittel} \quad \frac{0{,}0413}{3} = 0{,}01376 \text{ Jodnatrium.}$$

Bestimmung des Bromnatriums.

Die Brombestimmung wurde theils nach der vortrefflichen Methode von Fehling (chemische Untersuchung der Soolen etc. etc. der k. Würtemberg-Salinen von Dr. Hermann Fehling, S. 17) durch fractionirte Fällung mit salpetersaurem

nachdem das Jod zuvor entfernt worden war, und Behandeln des geschmolzenen Niederschlages mit Chlorgas in der Hitze, theils auch durch Schmelzen des gesammten Silberniederschlages, den das Salz lieferte, in Chlorgas, und Berechnung des Gewichtsverlustes hierbei, nach den in H. Rose's Handbuch der analyt. Chemie Bd. II, S. 572 angegebenen Principien ausgeführt.

I. 3,739 Grm. Salz in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, durch Palladiumchlorür von Jod befreit, — wurde soviel salpetersaures Silber zugesetzt, dafs 0,169 Grm. Niederschlag erhalten wurden. Davon wurden 0,1245 in Chlorgas geschmolzen, wodurch sie an Gewicht 0,010 verloren. Hiernach hätten 0,169 verloren 0,0135.

Das vom ersten Silberniederschlage Abfiltrirte wurde abermals mit salpetersaurem Silber versetzt, und zwar mit soviel, dafs 0,611 Grm. erhalten wurden, welche durch Schmelzen in Chlorgas 0,002 Grm. verloren.

Es wurde angenommen, dafs eine weitere Fällung kein Bromsilber mehr geliefert hätte, mithin auch kein weiterer Gewichtsverlust entstanden wäre.

Der Gesammtverlust des Silberniederschlages, welcher durch den Bromgehalt der 3,739 Grm. Salz veranlafst wurde, beträgt 0,0155, woraus sich 0,0278 Brom berechnen, die 0,0357 Bromnatrium entsprechen.

II. 6,886 Grm. Salz wurden wie I. behandelt. — Nachdem das Jod als Palladiumjodür gefällt war, wurde das überschüssige Palladiumchlorür durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelpalladium abfiltrirte Flüssigkeit so lange an die Luft gestellt, bis der Schwefelwasserstoff sich theils verflüchtigt, theils zersetzt hatte, was nach drei Tagen geschehen war. Zur völligen Sicherheit wurde die Flüssigkeit über einem Wasserbade noch einige Minuten in einer Temperatur von 30° erhalten, sodann wurde mit salpetersaurem Silberoxyd ein Niederschlag von 1,4435 Grm. bewirkt. Von diesem geschmolzenen Niederschlage

wurden 1,381 in Chlorgas 45 Minuten lang geschmolzen. Sie verloren 0,029 Grm., mithin hätten 1,4435 Grm. Silberniederschlag 0,0200 Grm. verloren. Diefs entspricht einem Bromgehalt in den verwendeten 6,886 Grm. Salz von 0,0375 Brom = 0,0482 Bromnatrium.

III. Aus 480 Grm. Adelheidswasser, welche zuvor gehörig concentrirt, filtrirt und mit verdünnter Schwefelsäure sehr schwach angesäuert worden waren, wurde die ganze enthaltene Menge an Chlor, Brom und Jod durch salpetersaures Silber gefällt. — Wie aus der gleich folgenden Bestimmung des Chlors ersichtlich seyn wird, lieferten 480 Grm. Wasser im Mittel von drei Versuchen 5,8979 Grm. Silberniederschlag. — Von diesem wurden 5,0365 Grm. 30 Minuten lang in einem Strome von Chlorgas geschmolzen. Es zeigte sich hierbei an dem kälteren Theil der Kugelröhre ein sehr schöner gelber Beschlag von festem Chlorjod, welcher durch vorrückendes Erhitzen, während der Chlorgasstrom noch andauerte, aus der Röhre ausgetrieben werden mufste. — Ich glaube, dafs sich auf diese Weise bei gehöriger Form der Kugelröhre die geringsten Beimischungen von Jodsilber in einem Gemenge von Chlorsilber und etwas Bromsilber erkennen lassen. Nach ½stündigem Schmelzen hatte der Silberniederschlag an Gewicht 0,0145 Grm. verloren. — Nach abermaligem, 30 Minuten anhaltendem Schmelzen in Chlorgas verlor er nur noch 0,0005 Grm. Gesammtverlust der 5,0365 Grm. = 0,015, welcher ebensowohl von Brom als Jod herrührte. 5,8979 Grm. hätten 0,0175 Grm. verloren. — Das Mittel der drei Jodbestimmungen gab für 480 Grm. Wasser 0,0116 Grm. Jod, welche für sich einen Gewichtsverlust des Silberniederschlages durch Schmelzen in Chlorgas von 0,0083 Grm. verursachen mufsten. Der ganze Gewichtsverlust betrug aber 0,0175; es verbleiben mithin für Gewichtsverlust durch Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber 0,0092 Grm., welche einem Bromgehalt von 0,01652 Grm. = 0,02127 Bromnatrium entsprechen.

Berechnet man das Bromnatrium der Versuche I. und II. gleichfalls auf die Salzmenge, welche 480 Grammen Wasser liefern (= 2,8895 Grammen), so erhält man :

I.	0,0275
II.	0,0202
III.	0,0213

Mittel $\frac{0,0690}{3} = 0,0230$ Grm. Bromnatrium.

Die Bestimmung der übrigen fixen Bestandtheile geschah nach den gebräuchlichen Methoden.

Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile.

Was beim Abdampfen des Wassers entweicht, sind aufser Wasserdampf noch Stickstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas. Die Gegenwart des Kohlenwasserstoffgases hat sich schon oft in bedeutendem Grade kundgegeben, indem theils im Brunnen selbst, theils im Brunnenhause zu Heilbrunn bedeutende Explosionen durch hineingebrachte Lichter vorgekommen sind. — Es steigen im Brunnen bekanntlich fortwährend Gasblasen auf, die von mehrern in den Brunnen mündenden Gasquellen geliefert werden. Beim Emporsteigen durch das Wasser absorbirt dieses nicht unbedeutende Quantitäten davon. Um genauen Aufschlufs über die im versendeten Wasser noch absorbirte Atmosphäre zu erhalten, wurde ein Glaskolben, welcher genau 600 Cubikcentimeter Inhalt hatte, mit dem nach München transportirten Adelheidswasser (von 10° C.) gefüllt, und mit einem Korke verschlossen, welcher von einer mit destillirtem Wasser gefüllten, unter eine graduirte, mit Quecksilber gefüllte Glasglocke mündenden Gasleitungsröhre durchbohrt war. — Der Glaskolben wurde nun durch untergelegte glühende Kohlen nach und nach zum Kochen erhitzt, bis die sich entwickelnden Wasserdämpfe alle übrigen

Gase möglichst vollständig in die Glocke getrieben hatten. Da durch die Ausdehnung des Wassers bei zunehmender Wärme auch ziemlich viel von dem, kohlensaures Natron haltenden Wasser in die Glocke getrieben wurde, (wodurch die Bestimmung der Kohlensäure aus dem durch Kochen entwickelten Gasgemenge dem Volumen nach sehr unsicher geworden wäre), so wurde das durch Kochen entbundene Gas zuerst mittelst einer Kalihydratkugel von Kohlensäure befreit, und dann das zurückgebliebene Gemenge von Sauerstoff, Stickstoff, und Kohlenwasserstoff gemessen. Alle Gase wurden über destillirtem Wasser und in mit Wasserdampf gesättigtem Zustande gemessen.

Bestimmung des Sauerstoffes, Stickstoffes und Kohlenwasserstoffes.

Der Sauerstoffgehalt wurde durch Absorption mit Phosphor bestimmt. Hierauf wurde reines Sauerstoffgas (nahe das dreifache Volum) zugebracht und im Eudiometer verpufft, wodurch das Kohlenwasserstoffgas in Kohlensäure und Wasser umgewandelt wurde. Die gebildete Kohlensäure wurde durch eine Kalikugel, der überschüssige Sauerstoff durch eine Phosphorkugel entfernt.

Der hiernach bleibende Rückstand wurde als Stickstoffgas erkannt. Das Kohlenwasserstoffgas wurde als Einfach-Kohlenwasserstoffgas angenommen und aus dem Verluste bestimmt. Die Annahme als (CH_2) werde ich weiter unten noch näher rechtfertigen.

Auf diese Art wurden folgende Resultate erhalten :

600 Cub. Cent. Adelheidswasser von 10° C. gaben 22 Cubikcentimeter kohlensäurefreies Gas von 12° C. und bei 717 Millimeter Barometerstand.

600 Cub. Cent. Wasser von 10° C. gaben 22,5 Cub. Cent. Gas bei 12,5° C. und 718 Millimeter Barometerstand.

In diesen 22,5 Cub. Centimetern absorbirte Phosphor 2 Cubikcentimeter Sauerstoff. Nach der Verpuffung des Kohlenwasserstoffes im Eudiometer u. s. w. blieben 9,25 Cubik-Centimeter Stickstoff. Es waren mithin zusammengemengt

2 Cub. Cent.	Sauerstoff	bei 12,5° C.	718 Millimeter Barometer.
9,25 „ „	Stickstoff	„ „	„
11,25 „ „	Kohlenwasserstoff (CH_2)		„

Reducirt auf die Normaltemperatur und den Normaldruck ergeben sich

1,78	Cub. Cent.	Sauerstoff
8,23	„ „	Stickstoff
10,02	„ „	Kohlenwasserstoff.

Bestimmung der Kohlensäure.

267,5 Grammen gaben mit Barytwasser im Ueberschufs versetzt einen Niederschlag (0,988 Grammen), welcher in dem von Will und Fresenius angegebenen Kohlensäureapparate 0,220 Grammen Kohlensäure entwickelte. In 16 Unzen (= 480 Grammen) sind hienach 0,3948 Grammen Kohlensäure enthalten.

Die in 16 Unzen gefundenen einfach-kohlensauren Salze enthalten:

an Natron gebunden	0,1613	Grammen
„ Kalk „	0,0160	„
„ Bittererde „	0,0047	„
„ Eisenoxydul	0,0023	„
	0,1843	Grammen Kohlensäure.

Diese Salze müssen aber als doppelt-kohlensaure angenommen werden; es müssen daher als gebundene Kohlensäure 0,3686 Grammen von der Gesammtmenge Kohlensäure abgezogen werden, wonach 0,0262 Grammen für absorbirte freie Kohlensäure verbleiben. Diese entsprechen 13,18 Cub. Cent. bei Normaltemperatur und Normaldruck.

Berechnet man die von obigen 600 Cub. Cent. Wasser gelieferte Gasmenge auf 16 Unzen Wasser, so erhält man (da 16 Unzen Wasser von 10° C. gleich 477,6 Cub. Cent. sind):

	1,38	Cub. Cent.	Sauerstoff
	6,54	„ „	Stickstoff
	8,02	„ „	Kohlenwasserstoff und dazu
	13,18	„ „	freie Kohlensäure.
In Summa	29,12	„ „	absorbirte Gasarten.

Diese gefundenen Mengen auf Volumtheile des Wassers berechnet, sind in 100 Raumtheilen Adelheidswasser:

	0,29	„	Sauerstoff
	1,37	„	Stickstoff
	1,68	„	Kohlenwasserstoff
	2,76	„	freie Kohlensäure.
In Summa	6,10	„	Gas absorbirt.

Untersuchung des aus der Quelle in Heilbrunn in Blasen aufsteigenden Gases.

Dafs in dem aus der Quelle aufsteigenden Gase der Hauptmenge nach ein Kohlenwasserstoff enthalten ist, der auf 1 Aequivalent Kohlenstoff 2 Aequivalente Wasserstoff enthält, mithin die gleiche procentische Zusammensetzung mit dem als Sumpfgas bekannten Einfach-Kohlenwasserstoffe besitzt, hat bereits Fuchs nachgewiesen. Ob aber jenes Gas wirklich mit dem Sumpfgase identisch sey, darüber liefsen die bisherigen analytischen Angaben kein Urtheil zu, ja manche (besonders über die Leuchtkraft des verbrennenden Gases) schienen sogar eine wesentliche Verschiedenheit von letzterem anzudeuten. Um hierüber entscheiden zu können, wurde eine abermalige genaue Analyse dieses Gases vorgenommen, und zu diesem Behufe 10 Mafsflaschen davon an Ort und Stelle auf geeignete Weise aufgefangen, mit etwas Wasser im Halse der Flasche abgesperrt, und sodann mit Kork und Blase wohl verschlossen

nach München zur Analyse befördert. Das so erhaltene Gas war vollkommen farb- und geruchlos. — Die analytischen Erhebungen erstreckten sich auf Bestimmung

a) des enthaltenen Sauerstoffes
b) der „ Kohlensäure
c) des „ Stickstoffes.

Der Rest des Gases wurde wie bei dem aus dem Adelheidswasser entbundenen Gasgemenge als Kohlenwasserstoff (CH_2) aus dem Verluste bestimmt. — d) Um diese Annahme rechtfertigen zu können, wurde das relative Verhältnifs von Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt, e) ferner das specifische Gewicht des Gasgemenges, und f) die Leuchtkraft, welche dasselbe beim Verbrennen entwickelte.

a) 179 Cub. Cent. dieses Gases bei 9° C. und 718 Millim. Barometerdruck = 161,2 Cub. Cent. normal gaben nach der Behandlung mit Phosphor 177 Cub. Cent. bei 12° C. und 719 Millim. Barom. = 157,5 Cub. Cent. normal. Mithin waren 3,7 Cub. Cent. Sauerstoff vorhanden = 2,2 Volumprocenten.

b) 158 Cub. Cent. bei 9° C. und 718 Millim. Barom. = 142,3 normal gaben nach der Behandlung mit Kalihydrat 153 Cub. Cent. bei 12° C. und 710 Millim. Barom. = 136,2 Cub. Cent. normal. Mithin waren 6,1 Cub. Cent. Kohlensäure verschwunden = 4,3 Volumprocenten.

c) 1) 22 Cub. Cent. bei 10° C. und 713 Millim. Barom. gaben mit 63 Cub. Cent. Sauerstoff verpufft nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffes und der Kohlensäure 4 Cub. Cent. Stickstoff bei 10° C. und 713 Millim. = 19,5 Cub. Cent. Gas und 3,5 Cub. Cent. Stickstoff normal = 17,8 Volumprocenten.

2) Unter denselben Temperatur- und Luftdruck-Verhältnissen gaben 27 Cub. Cent. Quellengas (= 24,0 Cub. Cent. normal) 5 Cub. Cent. Stickstoff (= 4,4 Cub. Cent. normal),

mithin 18,3 Volumprocente. — Mittel aus beiden Bestimmungen 18,0 Volumprocente.

Nach diesen Bestimmungen waren in 100 Raumtheilen Quellengas

2,2 Sauerstoff
4,3 Kohlensäure
18,0 Stickstoff
75,5 Kohlenwasserstoff.

Da mir kein genaues Quecksilber-Eudiometer mit Wanne und dem nöthigen Quecksilbervorrathe zu Gebote stand, so mufste ich zur Ermittlung des relativen und absoluten Gehaltes des brennbaren Gases an Kohlenstoff und Wasserstoff einen umständlichern, obwohl nicht minder sicheren Weg einschlagen.

d) Eine 2 Liter fassende und oben mit Tubulus und Hahn versehene Glasglocke wurde mit Quellengas gefüllt, und in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder gestürzt. — Die Glocke wurde mittelst eines starken Halters niedergedrückt. — An den Tubulus der Glocke wurde eine U-förmig gebogene, mit in concentrirte Schwefelsäure getauchten Bimssteinstücken gefüllte Röhre Nr. 1 gebunden. Auf diese folgte eine mit Phosphorstückchen, die durch Asbest getrennt waren, gefüllte Austrocknungsröhre Nr. 2, welche in ein Wasserbad eingesenkt war, welches immer auf etwa 30° C. erwärmt erhalten wurde. — Hierauf folgte ein Liebig'scher Kugelapparat Nr. 3, mit Kalilauge gefüllt, sodann eine U-förmig gebogene Röhre Nr. 4, die mit in neutrale salpetersaure Silberlösung getauchten Bimssteinstücken gefüllt war. Hierauf folgte abermals ein mit Kalilauge gefüllter Kugelapparat Nr. 5, sodann eine 1 Fufs lange, mit Chlorcalciumstücken gefüllte Röhre Nr. 6. — Dieser schlofs sich eine Verbrennungsröhre Nr. 7 an, die mit frischgeglühtem Kupferoxyd gefüllt und gewogen war. Sie wurde mit Asbest umhüllt und mit einem dünnen weichen Messing-

blechstreifen umwickelt, dieser mit Eisendraht befestigt, und dann in einen Liebig'schen Verbrennungsofen gelegt. — Darauf folgte ein gewogenes Chlorcalciumrohr Nr. 8, ein gewogener Kaliapparat Nr. 9 (genau wie bei einer Elementaranalyse), ferner noch ein Chlorcalciumrohr Nr. 10, welches endlich mit einem Gasometer, der als Aspirator dienen konnte, verbunden war. Der Zweck dieser Zusammenstellung ist klar: In Nr. 1 wurde das Gas entwässert, in Nr. 2 verlor es seinen Sauerstoff durch den erwärmten Phosphor, in Nr. 3 wurde die Kohlensäure des Gases, die etwa aus Nr. 2 entweichenden Dämpfe von phosphoriger Säure und Phosphor absorbirt, in Nr. 4 das durch die Einwirkung von Phosphordämpfen auf Kalilauge möglicher Weise gebildete Phosphorwasserstoffgas zersetzt, in Nr. 5 zur Sicherheit der Entfernung aller sauren Körper nochmals mit Kalilauge gewaschen, und in Nr. 6 vollständig getrocknet.

In die Verbrennungsröhre Nr. 7 konnte mithin nur Stickstoffgas und Kohlenwasserstoffgas gelangen, welch letzteres durch das vorher zum Glühen zu erhitzende Kupferoxyd zu Kohlensäure und Wasser verbrennen mufste. Die Umhüllung mit Asbest wurde defshalb vorgenommen, um das stellenweise Ankleben des Gases an die Oberfläche des Blechstreifens, und das Losreifsen kleiner Glassplitter von der gewogenen Röhre beim Erkalten zu verhindern. Die Gewichtsabnahme, welche die Verbrennungsröhre nach dem Versuche zeigte, sollte angeben, wie viel Sauerstoff verwendet werden mufste, um die Verbrennung eines ungemessenen Volumes Kohlenwasserstoff zu bewirken. Die Producte dieser Verbrennung wurden in den Apparaten Nr. 8 und 9 aufgefangen. Der Sauerstoffgehalt derselben mufste, wenn nicht etwa zugleich Kohlenoxydgas im Quellengase vorhanden war, der Gewichtsabnahme der Röhre Nr. 7 entsprechen. Aus dem Aequivalentverhältnifs zwischen Kohlensäure und Wasser mufste sich das Aequi-

valentverhältnifs zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff ergeben. — Die Röhre Nr. 10 diente, um das Zurücktreten von Wassergas in den Kaliapparat Nr. 9 zu verhindern. Der Aspirator mufste den Druck der Kalilauge in den drei Kugelapparaten und die Reibung des Gases überwinden helfen, welche der Druck der Wassersäule im Glascylinder auf das Gas in der Glocke wohl anfangs, aber nicht nachdem eine gröfsere Quantität Gas bereits daraus verdrängt war, hätte überwinden können.

Als man sich von dem luftdichten Schlusse des ganzen Apparates überzeugt hatte, wurde die Operation damit begonnen, dafs man aus dem Aspirator langsam Wasser ausfliefsen liefs, und den Hahn an dem Tubulus der Gasglocke öffnete. Nachdem aus dieser mehr als $\frac{1}{4}$ des Inhaltes durch den Apparat getrieben war, wurde angenommen, dafs aus demselben die atmosphärische Luft ausgetrieben sey, und das Verbrennungsrohr wurde rasch seiner ganzen Länge nach mit glühenden Kohlen umgeben. Nachdem etwa $\frac{1}{4}$ Liter Quellengas auf diese Weise verbrannt worden war, wurden die Kohlen wieder entfernt, und man liefs während des Erkaltens Gas noch lange aus der Glocke ausströmen, nachdem im Apparate Nr. 9 jede Absorption von gebildeter Kohlensäure längst aufgehört hatte. Bei dem grofsen Ueberschusse an Kupferoxyd und dem langsamen Gasstrome befürchtete ich durchaus nicht während des Abkühlens eine nur theilweise oder unvollständige Verbrennung des Kohlenwasserstoffes, etwa zu Wasser und Kohlenoxydgas, — um so weniger, da Kohlenoxydgas ebenso leicht verbrennlich ist, als Sumpfgas.

Ich nahm an, dafs, so lange die Temperatur des Kupferoxydes die Verbrennung des Kohlenwasserstoffes überhaupt einleitete, die Verbrennung unter den obwaltenden Umständen auch eine vollständige sey. Nach dem vollständigen Erkalten des Apparates wurde derselbe zwischen Nr. 4 und 5 ge-

trennt, und von Nr. 5 an atmosphärische Luft durch denselben gesaugt, um die Wägung der Röhren vornehmen zu können.

Die Verbrennungsröhre Nr. 7 hatte um 0,781 Grammen an Gewicht verloren. — Der Gewichtsverlust wurde als Sauerstoff angenommen. Die darauf folgende Chlorcalciumröhre Nr. 8 hatte 0,440 Grammen Wasser aufgenommen, in welchen enthalten ist 0,0488 Wasserstoff und 0,3912 Sauerstoff.

Der Kaliapparat Nr. 9 hatte 0,534 Grammen Kohlensäure aufgenommen, in welchen enthalten ist 0,1456 Kohlenstoff und 0,3884 Sauerstoff.

Aus diesen Daten ersieht man :

1) dafs der im gebildeten Wasser und Kohlensäure enthaltene Sauerstoff, 0,3912 + 0,3884 = 0,7796 Grammen, ganz nahezu dem Gewichtsverluste des Kupferoxydes 0,781 Grammen entspricht, mithin kein anderes brennbares Gas, als Kohlenwasserstoff (z. B. kein Kohlenoxydgas), in dem Quellengase vorhanden ist;

2) dafs das Verhältnifs des Kohlenstoffes zum Wasserstoffe in Aequivalenten ausgedrückt das nämliche ist, wie es im Sumpf- oder Grubengase ist, wie 1 : 2, sowie es **Fuchs** bereits vor vielen Jahren angegeben hat; denn 1456 : 488 = 6 : 2,01.

e) Um zu entscheiden, ob dieses Kohlenwasserstoffgas auch die Elemente in dem nämlichen Dichtigkeitszustande wie das Grubengas enthält, wurde das specifische Gewicht des aus der Quelle aufsteigenden Gases bestimmt, wodurch zugleich eine Controle der Analyse aller Bestandtheile desselben erzielt werden konnte, und zwar dadurch, dafs das gefundene specifische Gewicht mit dem aus den analytischen Angaben berechneten verglichen wurde.

Ein genau verschliefsbarer Glasballon, welcher 329 Cub.

Centimeter Inhalt hatte, wog mit atmosphärischer Luft von 11° C. und bei 711,3 Millim. Barom. gefüllt 125,252 Grammen.

Mit getrocknetem Quellengas gefüllt wog er unter den nämlichen unveränderten Temperatur- und Luftdruck-Verhältnissen 125,130 Grammen. 329 Cub. Cent. atmosphärische Luft von der angegebenen Beschaffenheit wiegen 0,3836 Grammen, und das gleiche Volum getrockneten Quellengases bei der nämlichen Temperatur und gleichem Barometerstande wog hiernach 0,2616 Grammen. Das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft als Einheit gesetzt, ist das des getrockneten Quellengases 0,6819. (3836 : 2616 = 1 : x.)

Nach den obigen analytischen Daten sind in 100 Raumtheilen Quellengas :

2,2	Sauerstoff — welche wiegen		2,4323	(das spec. Gewicht der atmosphärischen Luft = 1)
4,3	Kohlensäure	„ „	6,7247	
18,0	Stickstoff	„ „	17,4834	
75,5	Kohlenwasserstoff	„	41,7288	(als Grubengas angenommen)
100, —			68,3692	

Mithin wiegen 100 Theile 68,3692 Gewichtstheile, sonach Ein Volum dieses Quellengases 0,6837.

Dieses berechnete specifische Gewicht (0,6837) stimmt so genau mit dem durch directe Wägung gefundenen (0,6819), dafs kein Zweifel über die Richtigkeit der Analyse, und über die Natur des brennbaren Kohlenwasserstoffes mehr bestehen kann : — es ist in Wirklichkeit der als Einfach-Kohlenwasserstoff, Gruben- oder Sumpfgas bekannte Körper, der im vorliegenden Falle seine Entstehung ohne Zweifel naheliegenden Braunkohlenflötzen verdankt.

Berechnet man die aus dem Adelheidswasser durch Kochen entbindbaren Gase, d. i. die im Wasser absorbirte Atmosphäre auf 100 Volumtheile, um sie mit 100 Volumtheilen des aus der Quelle aufsteigenden Gases vergleichen zu können, so beob-

achtet man eine merkliche Differenz in dem Procentgehalte an den einzelnen Bestandtheilen. — Die Differenz entspricht genau dem Verhältnisse, in welchem die Gasarten vom Wasser mit gröfserer oder geringerer Leichtigkeit absorbirt werden.

Die durch Kochen aus dem Adelheidswasser entbindbare Luft enthält nach der Analyse in 100 Raumtheilen :

4,8	Raumtheile	Sauerstoff
45,2	"	Kohlensäure
22,5	"	Stickstoff
27,5	"	Kohlenwasserstoff,

während in 100 Raumtheilen des aus der Quelle aufsteigenden Gases :

2,2 Sauerstoff
4,3 Kohlensäure
18,0 Stickstoff
75,5 Kohlenwasserstoff enthalten sind.

Das Wasser absorbirt daher augenscheinlich aus dem Gase der Gasquellen sehr vorwaltend Kohlensäure, sodann Sauerstoff, weniger Stickstoff und am wenigsten Kohlenwassertoff.

Genaue Analysen der in unsern Quell- und Flufswässern absorbirten Atmosphären scheinen mir sehr wichtige Resultate sowohl für die Medicin, als auch für die Physiologie zu versprechen. Dafs in dieser sonderbaren Atmosphäre, welche im Adelheidswasser absorbirt ist, keine Fische leben können, wird von jedem Physiologen und Zoologen zugestanden werden. Es ist eine unbestrittene Thatsache, dafs gewisse Süfswasser-Fische oft nur in gewissen Seen oder Flüssen, ja oft gerade nur an gewissen Stellen derselben gedeihen, obschon weder der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen, noch die Temperaturverhältnisse merkliche Differenzen zeigen. So lebt zum Beispiel die Forelle (Salmo Fario) nur nahe dem Ursprunge der Wässer. Wir können sie selbst in sehr kalten klaren Flufswässern mit schattigen Ufern u. s. w. nicht mehr erhalten,

wenn sich der Lauf einmal über gewisse Dimensionen vom Ursprunge entfernt hat. Durch längere Berührung des fliefsenden Wassers mit der freien Atmosphäre ändert sich natürlich die im Quellwasser enthaltene Atmosphäre nach dem Gesetze der Diffusion der Gase rasch. Jeder Gärtner weifs, dafs Quell- oder Brunnenwasser zum Begiefsen der Pflanzen um so tauglicher wird, je länger es an der Luft gestanden hat. — Ebenso sicher merkt der Geschmackssinn des Menschen einen Unterschied zwischen frisch vom Brunnen kommendem Wasser, und zwischen dem nämlichen, nachdem es im offenen Glase einige Stunden an der Luft gestanden hat. Man hat den sogenannten Brunnengeist der Alten ganz in die Kohlensäure zu bannen gesucht, aber gewifs dadurch das Recht der übrigen in unsern Wässern absorbirten Gase zu sehr beeinträchtigt. Die in unsern verschiedenen Quellen absorbirten verschiedenen Atmosphären möchten vielleicht die Erfahrung der praktischen Aerzte erklären, dafs die sogenannten künstlichen Mineralwasser, deren Herstellung sich lediglich auf die Kenntnifs des Wasser- und Kohlensäuregehaltes und der mineralischen Bestandtheile der natürlichen Gesundbrunnen basirt, nur bis zu einem gewissen Grade den Gebrauch der natürlichen zu ersetzen vermögen. Die Behandlung von Krankheiten mit natürlichen Mineralwassern war noch nie so bedeutend und ausgedehnt, als gerade in gegenwärtiger Zeit; defshalb dürfte jeder neue wissenschaftliche Beitrag zur Kenntnifs derselben dem Arzte um so willkommener seyn.

Zusammenstellung aller bisherigen Analysen des Adelheidswassers in Heilbrunn.

Anmerkung. Alle Angaben beziehen sich auf 16 Unzen = 480 Grammen Wasser; der Gehalt an fixen Bestandtheilen ist durchgehends in Granen des bayr. Apothekergewichtes (16 = 1 Gramm) angegeben; der Gehalt an gasförmigen Bestandtheilen in Cubikcentimetern bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand.

Wo sich in den verschiedenen Rubriken ein Strich — befindet, wird angezeigt, dafs dieser Bestandtheil von dem Analytiker nicht gefunden worden ist; wo sich hingegen in den Rubriken weder eine Zahl, noch ein Strich —, sondern nur ein Punkt • befindet, soll angezeigt werden, dafs der Bestandtheil wohl qualitativ nachgewiesen, aber nicht näher quantitativ bestimmt worden ist.

Namen der Analytiker	Dingler	Vogel	Fuchs	Barruell	Bauer	Buchner jun. I.	Buchner jun. II.	Pettenkofer
Bestandtheile.								
Jodnatrium	0,596	0,75	0,912	0,7408	0,2000	0,220	0,197	0,2199
Bromnatrium	—	—	0,300	0,2432	0,4090	0,150	0,116	0,3678
Chlornatrium	39,671	45,50	36,899	29,9552	37,9477	39,097	26,248	38,0684
Chlorkalium	—	—	—	—	0,2460	0,022	.	0,0200
Kalisulphat	—	—	—	—	0,0088	—	—	—
Schwefelsaures Natron . . .	—	—	—	0,3840	—	—	—	0,0480
Kaliacetat	—	—	—	—	.	—	—	—
Kohlensaures Natron	5,305	4,50	4,257	3,8560	6,9925	6,518	5,679	6,2168
„ Ammoniak . . .	—	—	—	—	0,1203	0,082	.	—
Kohlensaure Baryterde . . .	—	—	—	—	0,0032	—	—	—
„ Strontianerde . .	—	—	—	—	0,0517	—	—	—
„ Kalkerde . . .	.	0,60	0,504	0,3984	0,6270	0,436	0,476	0,5840
„ Bittererde . . .	.	0,20	0,230	0,1872	0,3974	0,107	0,256	0,1440
Kohlensaures Eisenoxydul . .	.	0,10	.	0,0448	0,0162	0,080	0,114	0,0720
„ Manganoxydul .	—	—	—	—	0,0016	—	—	—
Thonerde	—	—	.	—	0,0221	0,027	0,018	0,1424
Kieselerde	.	0,20	0,122	0,1040	0,2562	0,107	0,186	0,1472
Phosphorsaurer Kalk	—	—	—	—	—	—	—	.
Organische Stoffe	.	0,25	.	.	—	0,055	0,020	0,1648
Gesammtmenge d. fixen Bestth.	45,572	52,10	43,224	36,9136	47,2997	46,901	35,310	46,1953
Freie Kohlensäure			.	2,39				13,18
Kohlenwasserstoff			19,10	10,95				8,02
Stickstoff								6,54
Sauerstoff								1,38
Gesammtmenge d. gasförm. Best.								29,12

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs die Adelheidsquelle mehr eine *jodhaltige Bromquelle*, als eine bromhaltige Jodquelle genannt werden mufs, — was vielleicht viele Erfahrungen der Aerzte hierüber erklären dürfte. In 16 Unzen Wasser sind nach meiner Analyse nur 0,186 Gran Jod enthalten, während sie zugleich 0,285 Gran Brom enthält.

Ein wichtiger fixer Bestandtheil der Quelle ist ferner das kohlensaure Natron. Die vier neueren Analysen geben den Gehalt hieran sämmtlich übereinstimmend etwas höher, als die 4 älteren an. Hierüber Gründe vorzubringen, ist unmöglich, da

ich von keinem Analytiker (Buchner jun. ausgenommen) genau weifs, nach welchen Methoden er diesen Bestandtheil bestimmt hat.

Beitrag zur Kenntnifs der Quecksilberverbindungen der Alkaloïde;

von *Friedrich Hinterberger.*

Bei der grofsen Mannichfaltigkeit der Verbindungsverhältnisse des Quecksilbers im Allgemeinen schien es nicht uninteressant, die Verbindungen des Quecksilberchlorides mit den gewöhnlicheren Alkaloïden einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, denn man durfte von vornherein vermuthen, dafs sich dieselbe Mannichfaltigkeit auch hier geltend machen werde und konnte sogar hoffen, vielleicht neue Fingerzeige für die Beurtheilung der Constitution dieser merkwürdigen Körper zu erhalten.

Ich habe bisher die bezüglichen Verbindungen des Chinins, Cinchonins, Piperins und Morphins untersucht, und behalte mir vor, die Arbeit gelegentlich auch noch auf andere organische Basen auszudehnen.

Chinin-Quecksilberchlorid.

Löst man gleiche Theile von reinem Chinin und von Quecksilberchlorid in starkem Alkohol auf, und mischt beide Lösungen, nachdem man die Lösung des Chinins vorher mit Salzsäure schwach angesäuert hat, so bildet sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit ein ziemlich reichlicher Niederschlag von körnig krystallinischer Beschaffenheit. Der Niederschlag erscheint sogleich, wenn anstatt starken Alkohols verdünnter Weingeist angewendet

wird; er ist aber dann nicht so deutlich krystallinisch, wie im ersten Falle. Da diese Verbindung in kaltem Alkohol und Aether, sowie auch in Wasser sehr schwerlöslich ist, so kann sie ohne Verlust auf dem Filtrum ausgewaschen werden. Bei 100° C. getrocknet bleibt sie gänzlich unverändert.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1) 0,502 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 0,6555 Grm. Kohlensäure, 0,174 Grm. Wasser und 0,151 Grm. Quecksilber.

2) 0,836 Grm. gaben 1,1035 Grm. Kohlensäure, 0,2955 Grm. Wasser und 0,248 Grm. Quecksilber. Diefs giebt in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet		
	1	2			
Kohlenstoff	35,60	36,00	35,93	C_{20}	120
Wasserstoff	3,85	3,93	3,89	H_{13}	13
Quecksilber	30,08	29,66	29,94	Hg_1	100
Stickstoff	"	"	4,19	N_1	14
Chlor	"	"	21,26	Cl_2	71
Sauerstoff	"	"	4,79	O_2	16
			100,00		334,

woraus sich sofort die Formel :

$$C_{20}\, H_{12}\, N\, O_2 + H\, Cl + Hg\, Cl$$

ergiebt. Die Analyse dieser Verbindung bestätigt also neuerdings die Formel, welche Liebig schon vor geraumer Zeit für das Chinin aufgestellt hat.

Cinchonin - Quecksilberchlorid.

Man erhält diese Verbindung, wenn man gleiche Gewichtstheile Cinchonin und Quecksilberchlorid in der erforderlichen Menge sehr starken Weingeistes auflöst, die Lösung des Cinchonins mit Salzsäure versetzt und beide Auflösungen unter beständigem Umrühren mischt. Nach wenigen Augenblicken erstarrt hierbei

die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von kleinen Krystallnadeln. Der erhaltene Niederschlag wird auf das Filtrum gebracht und zuerst mit sehr starkem Weingeist, hierauf mit ziemlich viel Wasser und zuletzt mit einem Gemisch von Aether und Alkohol gewaschen. Die lufttrockenen Krystalle können ohne Veränderung im Wasserbade völlig getrocknet werden. Die so erhaltene Verbindung ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser und mäfsig starkem Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und etwas erwärmtem wässerigen Weingeist. Von kalter concentrirter Salzsäure wird sie in grofser Menge gelöst.

Die Analyse gab folgende Resultate :

1) 0,5658 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 0,735 Grm. Kohlensäure, 0,1937 Grm. Wasser und 0,178 Grm. Quecksilber.

2) 0,413 Grm. gaben 0,5362 Grm. Kohlensäure, 0,1436 Grm. Wasser und 0,1303 Grm. Quecksilber.

3) 1,1487 Grm. lieferten 1,5029 Grm. Kohlensäure, 0,3954 Grm. Wasser und 0,3609 Grm. Quecksilber.

4) 1,4684 Grm. Substanz gaben endlich bei der Chlorbestimmung durch Glühen mit reinem Aetzkalk 1,2859 Grm. geschmolzenes Chlorsilber.

Diese Werthe entsprechen in 100 Theilen :

	gefunden				berechnet		
	1	2	3	4			
Kohlenst.	35,42	35,40	35,69	„	35,74	C_{38}	228
Wasserst.	3,80	3,86	3,82	„	3,76	H_{24}	24
Quecksilber	31,46	31,55	31,44	„	31,35	Hg_2	200
Chlor	„	„	„	21,67	22,26	Cl_4	142
Stickstoff	„	„	„	„	4,39	N_2	28
Sauerstoff	„	„	„	„	2,50	O_2	16
					100,00		638.

Hieraus ergiebt sich für diese Verbindung die Formel :

$$C_{38}\ H_{22}\ N_2\ O_2 + 2\ H\ Cl + 2\ Hg\ Cl,$$

d. i. 1 Aequivalent zweifach salzsaures Cinchonin + 2 Aequiv. Quecksilberchlorid *).

Bekanntlich hat Laurent schon vor längerer Zeit das zweifach salzsaure Cinchonin und eine Platindoppelverbindung desselben dargestellt, welche diesem Quecksilbersalze ganz analog zusammengesetzt ist. Die Formel, die er hierbei für das Cinchonin aufstellte, wurde aber vielfach bezweifelt, weil man Bedenken trug, an die Existenz einer so ungewöhnlichen Verbindung zu glauben, wie die von 2 Aequiv. Salzsäure mit einem Aequiv. einer Basis. Nach den genau übereinstimmenden Resultaten, welche diese Quecksilberverbindung geliefert hat, scheint man jedoch jenen Zweifel aufgeben zu müssen, will man anders nicht sich gezwungen sehen, in dem Aequivalente des Cinchonins eine ungerade Zahl von Kohlenstoffäquivalenten anzunehmen.

Piperin - Quecksilberchlorid.

Um diese Verbindung zu erhalten, mufs man eine Lösung von 1 Theil Piperin in starkem Alkohol, die durch Salzsäure schwach angesäuert ist, mit einer weingeistigen Auflösung von 2 Gewichtstheilen Quecksilberchlorid versetzen und das Gemisch mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Nach Verlauf von einem Tage zeigen sich die ersten Krystalle, ihre Gröfse und Menge nimmt von nun an zusehends zu. Die nach 2—3 Tagen abgeschiedenen Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Herr Schabus hatte die Güte, die Form dieser Krystalle zu bestimmen. Sie gehören dem anorthotypen Systeme nach der Mohs'schen Bezeichnungs-

---

*) Nach Hlasiwecz's neuesten Untersuchungen ist die Formel Liebig's für das Cinchonin : $C_{20}\ H_{12}\ N\ O$ die richtige. Siehe diese Annalen Bd. LXXVII, S. 49. D. R.

weise an, sind schwach gelblich gefärbt, werden an der Luft, sowie im Wasserbade bei 100° etwas dunkler gelb, behalten aber dabei ihren schönen Glanz und ihre Durchsichtigkeit. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in concentrirter Salzsäure und kaltem Alkohol, leichter in heifsem Weingeist.

Die Analyse des Piperin-Quecksilberchlorids ergab Folgendes :

1) 0,85 Grm. der Verbindung lieferten bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 1,4637 Grm. Kohlensäure, 0,342 Grm. Wasser und 0,1897 Grm. Quecksilber.

2) 0,6772 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 1,156 Grm. Kohlensäure, 0,2747 Grm. Wasser und 0,1515 Grm. Quecksilber.

Diese Resultate entsprechen in 100 Theilen :

	gefunden		berechnet		
	1	2			
Kohlenstoff	46,96	46,55	47,17	C_{70}	420
Wasserstoff	4,47	4,51	4,49	H_{40}	40
Quecksilber	22,33	22,37	22,46	Hg_2	200
Stickstoff	"	"	"	N_2	28
Chlor	"	"	"	Cl_3	106,5
Sauerstoff	"	"	"	O_{12}	96
			100,00.		

Diese Zahlenwerthe führen zu der Formel :

$$C_{70}\ H_{37}\ N_2\ O_{10} + H\ Cl + 2\ Hg\ Cl + 2\ HO.$$

Morphin-Quecksilberchlorid.

Versetzt man eine wässerige Lösung von salzsaurem Morphin mit einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid im Ueberschusse, so erhält man sogleich einen reichlichen weifsen Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit setzen sich nach längerer Zeit seidenglänzende Krystallbüschelchen in beträchtlicher Menge ab. Der

weifse Niederschlag und diese Krystallbüschelchen sind eine und dieselbe Verbindung. Löst man den ursprünglich erhaltenen krystallinischen Niederschlag in heifsem Weingeist auf, so scheidet sich der gröfste Theil beim Erkalten in etwas gröfseren Krystallflitterchen wieder aus. Da diese Verbindung in kaltem Wasser, Weingeist und Aether sehr schwer löslich ist, so kann sie durch hinreichendes Auswaschen auf dem Filtrum leicht vollständig gereinigt werden. Von concentrirter Salzsäure wird sie aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in sehr grofser Menge aufgelöst, und überläfst man eine solche Auflösung der freiwilligen Verdampfung in einem abgesperrten Raume, dessen Boden mit gröblich gepulvertem Aetzkalk bedeckt ist, so gelingt es bisweilen, die Verbindung in grofsen farblosen Krystallen mit glasglänzenden Flächen zu erhalten. Die Krystallgestalt konnte leider wegen des Mangels paralleler Flächen nicht bestimmt werden. Die aus der Mutterlauge entfernten Krystalle wurden einmal in sehr kurzer Zeit von den Ecken aus durch die ganze Masse trüb und undurchsichtig, sonst blieben sie unter scheinbar ganz gleichen Umständen mehrere Tage lang vollkommen glänzend und durchsichtig. Die Analyse gab folgende Resultate :

1) 0,7525 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mittelst chromsauren Bleioxyds 0,6493 Grm. Kohlensäure, 0,1576 Grm. Wasser und 0,3475 Grm. metallisches Quecksilber.

2) 0,9218 Grm. gaben 0,7944 Grm. Kohlensäure, 0,196 Grm. Wasser und 0,4247 Grm. Quecksilber.

3) 2,0058 Grm. gaben 0,9249 Grm. metallisches Quecksilber.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	gefunden			berechnet		
	1	2	3			
Kohlenstoff	23,54	23,50	„	23,63	C_{34}	204
Wasserstoff	2,33	2,36	„	2,32	H_{20}	20
Quecksilber	46,18	46,07	46,11	46,32	Hg_4	400
Chlor	„	„	„	20,55	Cl_5	177,5
Stickstoff	„	„	„	1,62	N	14
Sauerstoff	„	„	„	5,56	O_6	48
				100,00		863,5.

Die gefundenen Zahlenwerthe stimmen, wie man sieht, mit den berechneten sehr gut überein; es ergiebt sich aus denselben für die Verbindung die Formel :

$$C_{34}\ H_{19}\ N\ O_6 + H\ Cl + 4\ Hg\ Cl,$$

d. i. 1 Aeq. salzsaures Morphin + 4 Aeq. Quecksilberchlorid.

Für das Morphin ist bei dieser Berechnung dieselbe Formel zu Grunde gelegt, welche Laurent aus seinen Versuchen ableitete.

Vorläufige Notiz über ein neues Alkaloïd des Opiums;

von *Friedrich Hinterberger.*

Zum Schlusse der voranstehenden Arbeit sollte noch die Quecksilberverbindung des Narcotins dargestellt werden. Die betreffenden Versuche gelangen aber nicht, weil in dem käuflichen Narcotin, welches hierzu verwendet wurde, nur sehr wenig reines Narcotin enthalten war. Das gekaufte Material bestand vielmehr seiner gröfsten Masse nach aus einem neuen Alkaloïde des Opiums, welches schon durch einmaliges Umkrystallisiren in völlig reinem Zustande daraus gewonnen werden konnte. Die Elementaranalyse des reinen Alkaloïds und der

Quecksilberverbindung führte mit völliger Uebereinstimmung zu der Formel : $C_{46}\ H_{36}\ N\ O_{23}$. Ich schlage für dieses neue Alkaloïd den Namen Opianin vor, und behalte mir vor, die ausführliche Beschreibung der Eigenschaften und Verbindungen desselben demnächst nachfolgen zu lassen.

Ueber Aloïn, das abführende Princip der Barbadoes-Aloë;

von *John Stenhouse* *).

Vor ungefähr 2 Monaten empfing ich von meinem Freund Thomas Smith, Apotheker in Edinburgh, eine Menge eines braungelben, krystallinischen Körpers, den er aus der Barbadoes-Aloë erhalten hatte. Die Darstellungsmethode des Hrn. Smith bestand darin, dafs er die vorher getrocknete Aloë zur Verhinderung des Zusammenballens mit einer Quantität Sand pulverte, die Masse wiederholt mit kaltem Wasser auszog und die Lösungen im luftleeren Raum zur Sirupconsistenz verdunstete. Nach 3—4tägigem Stehen an einem kühlen Ort füllte sich der concentrirte Extract mit einer Menge von kleinen, körnigen, bräunlichgelben Krystallen. Diefs ist die rohe Substanz, der Hr. Smith den Namen Aloïn gegeben hat, und die das abführende Princip der Aloë zu seyn scheint. Die auf obige Weise erhaltenen bräunlichgelben Krystalle sind durch eine grünbraune Substanz verunreinigt, die, der Luft ausgesetzt, bald eine braunschwarze Farbe annimmt, namentlich, wenn sie zum Siedepunkt erhitzt wird.

---

*) Philos. Magazin [3] XXXVII, 481.

Um das Aloïn zu reinigen, müssen die Krystalle daher zunächst durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet und dann zu wiederholten Malen aus heifsem Wasser krystallisirt werden, bis sie nur noch eine blafs schwefelgelbe Farbe besitzen. Die wässerigen Lösungen des Aloïns dürfen durchaus nicht zum Sieden erhitzt, sondern blofs bis 65° C. ungefähr erwärmt werden. Bei 100° wird das Aloïn rasch oxydirt und zersetzt. Das gereinigte Aloïn krystallisirt aus der heifsen alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen, sternförmig gruppirten, prismatischen Nadeln. Wenn dieselben eine blafs schwefelgelbe Farbe besitzen, die sich beim Trocknen an der Luft nicht ändert, so kann man sie als reines Aloïn betrachten.

Das Aloïn besitzt vollkommen neutrale Reaction. Sein Geschmack ist anfangs süfslich, wird aber bald intensiv bitter. In der Kälte ist es sowohl in Wasser, als in Alkohol nur wenig löslich, in der Wärme ist die Löslichkeit bedeutend gröfser. Die Farbe dieser Lösungen ist blafs gelb. Das Aloïn löst sich schon in der Kälte sehr leicht in kohlensauren oder kaustischen fixen Alkalien, und liefert damit eine tief orangegelbe Lösung, die in Folge eintretender Oxydation schnell dunkler wird. Das Verhalten von reinem und kohlensaurem Ammoniak ist ganz dasselbe. Kocht man Aloïn mit Alkalien oder starken Säuren, so wird es schnell in ein dunkelbraunes Harz verwandelt. Eine Lösung von Bleichkalk ertheilt dem Aloïn in gleicher Weise eine tief orangegelbe Farbe, die bald in dunkelbraun übergeht. Das Aloïn wird weder von Quecksilberchlorid, noch von salpetersaurem Silberoxyd, noch von neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Auch durch eine verdünnte Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd wird es nicht gefällt; concentrirte Lösungen dagegen geben einen tiefgelben Niederschlag, der in Wasser vollkommen löslich und defshalb schwierig auszuwaschen ist. Dieser Niederschlag ist sehr unbeständig und wird an der Luft schon nach kurzer Zeit braun.

Wirft man gepulvertes Aloïn nach und nach in kleinen Quantitäten in kalte rauchende Salpetersäure, so wird es ohne die geringste Entwicklung von salpetriger Säure zu einer braunrothen Flüssigkeit gelöst. Beim Zusatz einer großen Menge Schwefelsäure wird ein gelber Niederschlag gefällt, der, nachdem er zur Entfernung aller anhängenden Säure mit Wasser gewaschen und getrocknet worden, beim Erhitzen explodirt. Er enthält demnach offenbar Salpetersäure in chemischer Verbindung. Es ist mir indeſs nicht gelungen, die Verbindung in krystallisirtem Zustand zu erhalten; beim Lösen in Weingeist wurde sie zersetzt. Wird Aloïn einige Zeit mit starker Salpetersäure digerirt, so geht es, unter Entwicklung von viel salpetriger Säure, in Chrysamminsäure über, ohne daſs sich die geringste Menge von Pikrinsäure bildet, wie es stets der Fall ist, wenn rohe Aloë einer gleichen Behandlung unterworfen wird. Eine gewisse Menge Aloïn wurde mit einer Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure gekocht. Die saure Lösung wurde zur Trockne verdampft und mit starkem Weingeist behandelt. Die gröſste Menge des Alkohols wurde durch Destillation entfernt; der Rückstand lieferte durch freiwillige Verdunstung einen Syrup, der auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war. Keine Spur von Chloranil war gebildet worden.

Wird Aloïn der trocknen Destillation unterworfen, so liefert es ein flüchtiges Oel von einigermaſsen aromatischem Geruch, und eine beträchtliche Menge einer harzartigen Substanz. Erhitzt man Aloïn auf Platinblech, so schmilzt es, fängt Feuer und brennt mit einer glänzenden, gelben Flamme, indem es viel Rauch dabei ausstöſst. Es bleibt dabei eine etwas schwer verbrennliche Kohle, die beim stärkeren Erhitzen gänzlich verschwindet und keine Spur von Asche läſst.

Eine Quantität im luftleeren Raum getrockneten Aloïns wurde auf gewöhnliche Weise mittelst chromsauren Bleioxyds verbrannt.

I. 0,2615 Grm. Aloïn gaben 0,5695 Kohlensäure und 0,14 Wasser.

II. 0,2415 Grm. gaben 0,5250 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{34}	2550,0	59,47	59,39	59,24
H_{19}	237,5	5,54	5,97	5,79
O_{15}	1500,0	34,99	34,64	34,97
	4287,5	100,00	100,00	100,00.

Aus diesen Analysen läfst sich die Formel : C_{34} H_{19} O_{15} ableiten, die, wie man gleich sehen wird, C_{34} H_{18} O_{14} + HO, d. i. Aloïn mit einem Aequivalent Wasser ist.

Im luftleeren Raum getrocknetes Aloïn wurde hierauf 5—6 Stunden lang im Wasserbad erhitzt und der Analyse unterworfen :

I. 0,251 Grm. Aloïn, bei 100° getrocknet, gaben 0,550 Kohlensäure und 0,128 Wasser.

II. 0,2535 Grm. gaben 0,564 Kohlensäure und 0,129 Wasser.

III. 0,234 Grm. gaben 0,521 Kohlensäure und 0,114 Wasser.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{34}	2550	61,07	60,51	60,67	60,72
H_{18}	225	5,39	5,66	5,65	5,42
O_{14}	1400	33,54	33,83	33,68	33,86
	4175	100,00	100,00	100,00	100,00.

Das zu diesen Analysen verwandte Aloïn war zu drei verschiedenen Zeiten dargestellt worden. Die Zahlen geben für das wasserfreie Aloïn die Formel : C_{34} H_{18} O_{14}, für das im Vacuum getrocknete einen Gehalt an 1 Aeq. Wasser.

Wurde das Aloïn mehr als 6 Stunden im Wasserbade gelassen, so fuhr es langsam fort an Gewicht abzunehmen, indem es sich dabei augenscheinlich in ein braunes Harz verwandelte.

Der Gewichtsverlust nahm eine Woche lang allmählig zu, fand aber viel rascher statt, wenn das Aloïn bei 150° erhitzt

wurde. Es schmolz bei dieser Temperatur und bildete eine dunkelbraune Masse, die nach dem Erkalten eben so hart und spröde wie Colophonium wurde. Es enthielt indefs immer noch eine grofse Menge unverändertes Aloïn, wie ich durch Ausziehen mit Weingeist und Analysiren der hieraus erhaltenen Krystalle ermittelte. Ein grofser Theil des Aloïns war indefs in ein dunkelbraunes, unkrystallinisches Harz umgewandelt worden, höchst wahrscheinlich durch Oxydation.

Bromaloïn. — Versetzt man eine kalte, wässerige Lösung von Aloïn mit einem Ueberschufs von Brom, so bildet sich augenblicklich ein gelber Niederschlag, dessen Menge beim Stehen zunimmt, während die überstehende Flüssigkeit von entstandener Bromwasserstoffsäure eine sehr saure Reaction annimmt. Der Niederschlag wird, nach Entfernung der anhängenden freien Säure mittelst Wasser, in heifsem Alkohol gelöst, der beim Erkalten den Körper in sternförmig gruppirten, glänzenden, gelben Nadeln ausscheidet, die sich am Boden und an den Wänden des Gefäfses absetzen.

Die Krystalle von Bromaloïn haben bedeutend gröfsere Dimensionen, als die des Aloïns, besitzen eine tiefere gelbe Farbe und einen höheren Glanz. Das Bromaloïn zeigt vollkommen neutrale Reaction und besitzt noch geringere Löslichkeit in kaltem Wasser und Weingeist, als das Aloïn, löst sich aber sehr leicht in heifsem Weingeist.

I. 0,421 Grm. im luftleeren Raum getrocknete Substanz gaben 0,547 Kohlensäure und 0,103 Wasser.

0,856 Grm. gaben 0,848 Bromsilber = 42,16 pC. Brom.

II. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,391 Kohlensäure und 0,078 Wasser.

0,661 Grm. gaben 0,649 Bromsilber = 41,78 pC.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{34}	2550,0	35,73	35,43	35,53
H_{15}	187,5	2,62	2,71	2,86
O_{14}	1400,0	19,63	19,70	19,83
Br_3	2998,9	42,02	42,16	41,78
	7136,4	100,00	100,00	100,00.

Das Bromaloïn, das zu diesen Analysen verwandt wurde, war zu zwei verschiedenen Zeiten dargestellt worden. Es ist nach den vorliegenden Resultaten klar, dafs die Bromverbindung Aloïn = C_{34} H_{18} O_{14} ist, in welchem 3 Aequivalente Wasserstoff durch Brom vertreten sind. Die Formel des Bromaloïns ist daher : C_{34} H_{15} O_{14} Br_3.

Als ich einen Strom von Chlorgas längere Zeit durch eine kalte, wässerige Lösung von Aloïn leitete, bildete sich ein tief gelber Niederschlag. Derselbe enthielt eine grofse Menge Chlor in chemischer Verbindung; da er aber nicht krystallisirt erhalten werden konnte, so wurde er nicht analysirt. Das Chlor wirkt in dem vorliegenden Fall, wie bei mehreren anderen schwachen organischen Verbindungen, dem Orcin z. B., zu stark, so dafs die Constitution der Substanz zerstört wird und blofs unkrystallisirbare Harze entstehen. Brom ist dagegen viel schwächer in seinen Wirkungen und ersetzt gewöhnlich nur einen geringen Theil von dem Wasserstoff der Substanz, so dafs beim Aloïn, wie beim Orcin, krystallisirbare Verbindungen erhalten werden.

Es ist in der praktischen Medicin längst bekannt, dafs der wässerige Auszug der Aloë bei weitem der wirksamste Thei dieses Arzneimittels ist. Der Grund hiervon ist nun sehr klar da der Extract, der durch Ausziehen der Aloë mit kaltem Wasser erhalten wird, hauptsächlich aus Aloïn besteht, und der bei weitem gröfste Theil des Harzes ungelöst bleibt. Hr. Smith theilt mir mit, dafs nach zahlreichen Versuchen 2—4 Grs. Aloïn viel wirksamer, als 10—15 Grs. gewöhnlicher Aloë gefunden

worden sind. Aloïn wird daher wahrscheinlich in Kurzem, wenigstens zum grofsen Theil, die Anwendung von roher Aloë unnöthig machen.

Ich habe versucht Aloïn aus grofsen Quantitäten Barbadoes-, Cap- und Socotrin-Aloë darzustellen. Dieselben wurden mit kaltem Wasser macerirt und die wässerigen Lösungen im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Extracts eingedampft. Die Darstellung mifslang mir indefs stets. Die in den Auszügen dieser verschiedenen Sorten Aloë enthaltenen Unreinigkeiten oxydiren sich bei Berührung mit der Luft in dem Grade, dafs sie die Krystallisation des Aloïns ganz verhindern. Das Aloïn kann daher in krystallisirtem Zustand nur durch Abdampfen der wässerigon Auszüge der Aloë im luftleeren Raum erhalten werden; obgleich dasselbe, wenn es einmal krystallisirt und von jenen Verunreinigungen, die so nachtheilig auf dasselbe wirken, gereinigt ist, ohne Schwierigkeit aus seiner wässerigen Lösung an offener Luft krystallisirt.

Obgleich ich das Aloïn bis jetzt blofs aus der Barbadoes-Aloë erhalten habe, so zweifle ich doch nicht daran, dafs es sowohl in der Cap- als in der Socotrin-Aloë enthalten ist. Der Gehalt der Cap-Aloë an Aloïn ist indefs, aller Wahrscheinlichkeit nach, bedeutend geringer als in den beiden anderen Sorten; denn es ist sehr wohl bekannt, dafs Cap-Aloë bedeutend schwächer abführend wirkt und eine grofse Menge von Unreinigkeiten enthält. Zur Bekräftigung dieser Vermuthung erinnere ich an ein Verhalten, dessen im Anfang dieser Abhandlung Erwähnung geschehen ist, nämlich die Bildung von Schunck's Chrysamminsäure, wenn Aloïn mit Salpetersäure digerirt wird. Nun ist aber hinlänglich dargethan worden, dafs alle drei Sorten Aloë Chrysamminsäure liefern, deren einzige Quelle sie in der That sind. Die Cap-Aloë giebt, wie sich erwarten liefs, am wenigsten Chrysamminsäure, neben viel Oxalsäure und etwas Pikrinsäure. Es ist daher

Grund genug vorhanden, zu vermuthen, dafs alle drei Sorten Aloë Aloïn enthalten.

Nachdem ich die vorhergehenden Versuche bereits beschrieben hatte, erfuhr ich von Hrn. Smith, dafs es ihm nicht gelungen ist weder aus Cap-, noch aus Socotrin-Aloë krystallisirtes Aloïn zu erhalten. Hr. Smith bezweifelt indefs nicht, dafs beide Aloësorten ebenfalls Aloïn enthalten, aber wahrscheinlich mit so viel Harz oder anderen Substanzen verunreinigt, dafs dadurch die Krystallisation verhindert wird. Hr. Smith wird in dieser Vermuthung durch die Beobachtung bestärkt, dafs die ungereinigten Krystalle von Aloïn in Berührung mit der Mutterlauge der Barbadoes-Aloë verschwinden und nachher nicht wieder darans zu krystallisiren sind. Ich habe dasselbe Verhalten bei den Mutterlaugen von ziemlich reinem Aloïn beobachtet. Sie werden immer dunkler, so dafs bei fortgesetztem Ausziehen von neuer Aloë durch dieselben das Ganze in eine dunkelgefärbte Masse verwandelt wird.

Im Jahr 1846 veröffentlichte Robiquet eine Untersuchung über Socotrin-Aloë. Er erhielt aus den concentrirten wässerigen Auszügen dieser Species mittelst basisch essigsaurem Bleioxyd einen braungelben Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit heifsem Wasser ausgewaschen wurde. Durch Zersetzung der Bleiverbindung mittelst Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung zur Trockne erhielt er einen beinahe vollkommen farblosen Firnifs, der eine schuppige, nicht im geringsten krystallinische Masse bildete. Robiquet unterwarf diese Substanz, die er Aloëtin nannte, der Analyse, und erhielt folgende Resultate :

C_8	27,7
H_{14}	10,8
O_{10}	61,5
	100,0.

Robiquet's Aloëtin ist hiernach offenbar, wenn dasselbe überhaupt eine bestimmte organische Verbindung ist, was ich sehr in Frage stelle, eine von dem Aloïn ganz verschiedene Substanz.

Ueber die Wirkung des Cyanchlorids auf das Toluidin;

von *W. Wilson.*

Die vollkommene Homologie, welche zwischen Toluidin und Anilin Statt findet, liefs nur geringen Zweifel über das Verhalten, welches das erstere Alkaloïd gegen Cyanchlorid zeigen würde; die Verschiedenheiten jedoch, welche wir nicht selten zwischen den verschiedenen Gliedern einer Reihe beobachten, insbesondere, wenn wir auf der Leiter der Verbindungen aufsteigen, machten es wünschenswerth, das Verhalten des Toluidins durch den Versuch festzustellen.

Darstellung des Toluidins.

Die Darstellung des Toluidins ist ein mit nicht geringen Schwierigkeiten verbundener Procefs, weil der zugehörige Kohlenwasserstoff nur in verhältnifsmäfsig kleiner Quantität erhalten werden kann. Die Bildung des Toluols ist bis jetzt bei verschiedenen Processen beobachtet worden, nämlich bei der Destillation des Tolubalsams von Deville, seinem Entdecker, bei der Destillation des Drachenbluts (dracyl) von Boudault und Glenard, und bei der Zersetzung von Toluylsäure von Noad; zuletzt wurde es unter den Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheeröls von Mansfield aufgefunden.

Ich habe alle diese Methoden versucht, um mir Toluol in gröfseren Quantitäten zu verschaffen, und ich fand, dafs die zuletzt erwähnte Quelle diejenige ist, welche diesen Stoff am leichtesten und in der gröfsten Menge liefert, während bei den andern Processen vergleichungsweise nur geringe Quantitäten erhalten werden.

Die beste Methode besteht darin, den Theil, der zwischen 100 und 120° C. übergeht, besonders aufzufangen und mit seinem halben Gewicht concentrirter Schwefelsäure zu behandeln. Ich bin nicht im Stande anzugeben, welche Substanzen bei diesem Processe entfernt werden; Thatsache ist es indessen, dafs ein constanter Siedpunkt leichter bei Anwendung von Schwefelsäure, als ohne dieselbe erhalten wird. Unter allen Umständen ist eine Reihe von langwierigen Destillationen nöthig, um diesen Zweck zu erreichen. Der Siedpunkt des Toluols wurde bei 110° gefunden.

Die Verwandlung des Toluols in Nitrotoluol gelingt ohne Schwierigkeit auf die gewöhnliche Weise. Der Siedpunkt des Nitrotoluols ergab sich zwischen 220 und 225°; dieser Körper siedet ohne Zersetzung.

Diejenigen Chemiker, welche sich Zinin's Methode zur Amidirung von Nitroverbindungen bedient haben, wissen sehr gut, wie schwer es ist, eine vollständige Verwandlung dieser Substanzen durch Schwefelammonium zu bewirken, besonders wenn nur Ein Aequivalent Untersalpetersäure vorhanden ist. Ich habe mich bei meinen Versuchen einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bedient, mit welcher das Nitrotoluol wiederholt destillirt wurde. Die Vortheile, welche die Anwendung der Kaliverbindung bietet, sind sehr beträchtlich, indem sie nur halb so viel Zeit erfordert, als die von Schwefelammonium; überdiefs braucht die Base, wenn einmal gebildet,

nicht von dem Ammoniak getrennt zu werden, welches in dem letzteren Falle mit ihr überdestillirt.

Das Toluidin, welches auf diese Weise nach mehrmaligem Umkrystallisiren des oxalsauren Salzes und zuletzt durch Destillation mit kaustischem Kalk erhalten wurde, zeigte alle Eigenschaften, welche seine Entdecker ihm beilegen.

Darstellung und Analyse des Metoluidins.

Bei der Behandlung des Toluidins mit Cyanchlorid wandte ich zuerst dasselbe Verfahren an, dessen sich Dr. Hofmann, unter dessen Leitung die nachstehenden Versuche angestellt wurden, bei der Darstellung des Melanilins bedient hat. Eine Reihe von Röhren wurde mit dem *trocknen* Alkaloïde gefüllt und das Cyanchlorid mit Hülfe eines Aspirators durchgesaugt. Ich fand jedoch bald, dafs das Verhalten des Toluidins durchaus nicht so einfach ist, als das des Anilins unter ähnlichen Bedingungen. Da das Alkaloïd bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, so war es nöthig, von Anfang an die Wirkung durch Anwendung von Wärme zu unterstützen, unter deren Einflufs, wenn sie nicht sehr vorsichtig angewendet wurde, das neugebildete chlorwasserstoffsaure Salz weitere Veränderungen zu erleiden scheint. Ich fand es darum besser, das Toluidin in eine etwas gebogene Röhre zu bringen, es durch gelindes Erwärmen zu einer dünnen Schicht im Inneren auszubreiten und dann diese vergröfserte Oberfläche der Wirkung des Gases auszusetzen. Auf diese Art war die während der Reaction entwickelte Wärme hinreichend, die Substanz im geschmolzenen Zustande zu erhalten. Sobald die Einwirkung zu Ende war, wurde die harzige Masse, die beinahe ganz aus der Chlorwasserstoffverbindung der neuen Base bestand, in Wasser gelöst, dem eine kleine Menge Salzsäure zugefügt war. Wurde die filtrirte Lösung mit Kali versetzt, so entstand ein weifser

Niederschlag, welcher einige Zeit mit dem Kali gekocht wurde, um mit den Wasserdämpfen kleine Mengen von Toluidin abzudestilliren, welche der Einwirkung des Cyanchlorids etwa entgangen seyn möchten. Der Rückstand wurde auf ein Filter gebracht, durch Auswaschen von dem Chlorkalium getrennt und aus Alkohol umkrystallirt.

Aus dieser Lösung scheidet sich die neue Base, für die ich den Namen Metoluidin, correspondirend mit Melanilin vorschlage, in kleinen krystallinischen Blättchen ab. Sie krystallisirt besser aus einer Mischung von Alkohol und Wasser, aber keineswegs mit derselben Leichtigkeit wie das Melanilin; sie ist nur wenig löslich in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser.

Ich habe die Zusammensetzung des Metoluidins durch die Analyse der Base selbst und durch die des Platindoppelsalzes festgestellt:

0,2201 Grm. Base gaben 0,6048 Grm. Kohlensäure und 0,1454 Grm. Wasser.

Diese Zahlen, zusammengehalten mit den bei der Analyse des Platinsalzes erhaltenen, führen zu der Formel:

$$C_{30}\ H_{17}\ N_{3},$$

welche die folgenden Werthe erfordert:

		Theorie		Versuch
30 Aeq.	Kohlenstoff	180	75,31	74,54
17 »	Wasserstoff	17	7,11	7,34
3 »	Stickstoff	42	17,58	»
		259	100,00.	

Metoluidin und Platinchlorid.

Das Metoluidin ist leichtlöslich in Salzsäure. Die Lösung giebt mit Patinchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, welcher unlöslich ist in Wasser und Alkohol und bei 100° getrocknet

werden kann. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,2685 Grm. Platinsalz gaben 0,3980 Grm. Kohlensäure und 0,1025 Grm. Wasser.

II. 0,1897 Grm. Platinsalz gaben 0,0418 Grm. Platin.

III. 0,2985 Grm. Platinsalz gaben 0,0659 Grm. Platin.

IV. 0,1096 Grm. Platinsalz gaben 0,0244 Grm. Platin.

Diese Zahlen führen zu der folgenden procentischen Zusammensetzung :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	40,40	„	„	„
Wasserstoff	4,04	„	„	„
Platin	„	22,03	22,07	22,25

Die Formel :

$$C_{30}\ H_{17}\ N_3\ .\ H\ Cl\ .\ Pt\ Cl_2$$

verlangt die folgenden Werthe :

			Theorie		Versuch
30	Aeq.	Kohlenstoff	180,00	40,43	40,40
18	„	Wasserstoff	18,00	4,04	4,24
3	„	Stickstoff	42,00	9,43	„
3	„	Chlor	106,50	23,93	„
1	„	Platin	98,68	22,17	22,15
1	„	Platinsalz	445,18	100,00.	

Die Bildung des Metoluidins ist vollkommen analog der des Melanilins; 2 Aeq. Toluidin und 1 Aeq. Cyanchlorid geben 1 Aeq. chlorwasserstoffsauren Metoluidins :

$$\underbrace{2\ C_{14}\ H_9\ N}_{\text{Toluidin.}} + \underbrace{C_2\ N\ Cl}_{\text{Cyanchlorid.}} = \underbrace{C_{30}\ H_{17}\ N_3,\ H\ Cl}_{\text{Chlorwasserstoffsaures Metoluidin}}$$ *).

---

*) Die Basen, die bei der Einwirkung von Cyanchlorid auf Anilin und

Untersuchungen über die organischen Radicale; von *E. Frankland*.

(Gelesen vor der Chemical Society of London den 4. Nov. 1850.)

Wirkung des Sonnenlichts auf Jodäthyl.

Der Einflufs des Lichts auf verschiedene Vorgänge der chemischen Anziehung war der Gegenstand mannigfacher Untersuchungen, und die merkwürdigen und interessanten Resultate, welche man bereits erhalten hat, scheinen die Hoffnung zu begünstigen, dafs wir in dem Lichte ein werthvolles Hülfsmittel der chemischen Untersuchung erhalten werden.

Gay-Lussac und Thénard waren die Ersten, welche gezeigt haben, dafs ein Gemenge von Chlor und Wasserstoffgas beliebig lange Zeit aufbewahrt werden kann, ohne eine Verbindung einzugehen, wenn man dasselbe nur vor dem Lichte schützt; dafs aber die Verbindung sogleich und mit aufserordentlicher Schnelligkeit vor sich geht, sobald man die Mischung dem Lichte aussetzt. Nach Faraday verbinden sich Jod und ölbildendes Gas im Sonnenlichte augenblicklich und die Chlorkohlensäure wurde Phosgengas genannt, weil die Hülfe des Sonnenlichtes zur Bildung dieser Verbindung nothwendig ist. — In diesen und anderen Fällen vermittelt das Licht die directe Verbindung; aber viel zahlreicher sind die Beispiele, in welchen

---

Toluidin erhalten werden, zeigen eine bemerkenswerthe Analogie mit einem von Reiset's Platinalkaloïden, welche sogleich in die Augen springt, wenn wir die Formel der Chloride, als Ammoniakverbindungen betrachtet, vergleichen :

Chlorid der Reiset'schen Base : $\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Pt \end{matrix}\right\} N, H_4 N Cl$

Melanilin : $\left\{\begin{matrix} H \\ C_{12} H_5 \\ Cy \end{matrix}\right\} N, \left\{\begin{matrix} C_{12} H_5 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N Cl.$

es Zersetzung bewirkt und die Ordnung der chemischen Anziehung verändert.

Unter dem Einflufs des Lichtes zersetzt Chlor das Wasser, indem es sich mit dem Wasserstoff desselben vereinigt und den Sauerstoff frei werden läfst, und nach Grotthuss wird die Lösung der blauen Verbindung des Jods mit Stärke im Wasser unter Bildung von Jodwasserstoffsäure vollkommen entfärbt. Scheele, Seebeck und Andere fanden, dafs Salpetersäure, dem Sonnenlicht ausgesetzt, in salpetrige Säure und Sauerstoff zerfällt, während viele metallische Oxyde ihren Sauerstoff ganz oder theilweise verlieren : so wird Bleisuperoxyd in Sauerstoff und Mennige zerlegt, graues Quecksilberoxyd in metallisches Quecksilber und rothes Oxyd, während dieses letztere unter Wasser in graues Oxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Aus Silberoxyd entsteht metallisches Silber und Sauerstoff; aus kohlensaurem Silberoxyd wird Silber, Kohlensäure und Sauerstoff; ebenso wird Goldoxyd durch das Licht zersetzt, und man erhält metallisches Gold und freien Sauerstoff. Boullay fand, dafs eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür, Salzsäure und Sauerstoffgas zerfällt. Zur Vervollständigung der hier aufgeführten Reihe von merkwürdigen Zersetzungen brauche ich blofs an die wichtigen und interessanten Entdeckungen von Hunt, Daguerre, Herschel und Talbot zu erinnern, um die grofse wissenschaftliche und praktische Bedeutung dieser merkwürdigen Eigenschaft des Lichtes festzustellen. Der Untersuchende hat diese Eigenschaft so vollkommen in seiner Gewalt, indem er sie verstärken, schwächen oder sonst nach Belieben modificiren kann, dafs alle Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden ist, das Licht werde eines unserer werthvollsten Hülfsmittel werden, um Verbindungen und Zersetzungen zu bewirken und die rationelle Constitution von organischen Körpern festzustellen, besonders da es sich in einer so einfachen Weise

und unter Umständen gebrauchen läfst, unter denen andere Mittel nicht anwendbar sind.

Es ist schon lange bekannt, dafs gewisse unorganische Körper, welche Jod enthalten, wie z. B. die Jodide des Silbers und des Goldes, unter dem Einflusse des Lichts Zersetzung erleiden, und dafs die Jodverbindungen der edlen Metalle am meisten hierzu geneigt erscheinen. Man sollte nun bei der grofsen Aehnlichkeit des Wasserstoffs mit diesen Metallen erwarten, dafs seine Jodverbindung derselben Veränderung unterworfen sey, und diefs ist in der That der Fall, da es ja bekannt ist, dafs Jodwasserstoffsäure, in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt und dem Lichte ausgesetzt, durch die Abscheidung von Jod allmälig braun wird; dafs indessen die Zersetzung nur dann weitergeht, wenn das frei werdende Jod sogleich weggenommen wird; man hat ferner beobachtet, dafs Jodwasserstoffgas, wenn man es über Quecksilber stehen läfst, sein Volum um die Hälfte verringert und dafs der Rückstand hernach aus reinem Wasserstoffgase besteht; allein es ist noch nicht festgestellt, ob dieser Vorgang allein unter dem Einflusse des Lichtes stattfindet.

In einer früheren Abhandlung *) machte ich auf die grofse Aehnlichkeit zwischen den Eigenschaften der zusammengesetzten Alkohol-Radicale und denen des einfachen Radicals, Wasserstoff, aufmerksam, welche sich zuerst in der Zusammensetzung der Dämpfe ihrer entsprechenden Verbindungen, sodann in der Zersetzung ihrer Jodverbindungen durch Zink und endlich in der Möglichkeit, den Wasserstoff in dem Kakodyl, in den neuen stickstoffhaltigen Basen von Wurtz und Hofmann und in den phosphorhaltigen von Paul Thénard durch Methyl, Aethyl und Amyl zu ersetzen, geltend macht. Um dieses ähnliche Verhalten auch nach einer andern Seite hin festzustellen, schien es von Interesse, zu untersuchen, ob die Einwirkung des Lichts

*) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 63.

auf die Jodverbindungen von Aethyl, Methyl und Amyl etc. dem Verhalten des Jodwasserstoffs unter diesen Umständen entsprechende Resultate liefern würde, und es schien mir um so wichtiger, hierüber in's Klare zu kommen, da die Resultate, welche man einfach durch die Wirkung eines imponderabelen Stoffes erhält, weniger leicht durch die Bildung secundärer Verbindungen influirt werden können, als wenn man jene Körper, mit Zink zusammengebracht, einer höheren Temperatur aussetzt. Meine Versuche beschränken sich bis jetzt hauptsächlich auf Jodäthyl, und die hierbei erhaltenen Resultate sind es, welche ich in diesen Blättern niederlege.

Fast alle Chemiker, welche mit Jodäthyl arbeiteten, haben die Bemerkung gemacht, dafs diese Flüssigkeit, selbst wenn man sie dem zerstreuten Tageslichte aussetzt, durch die Abscheidung von Jod allmälig braun wird. Diese Beobachtung, welche ich in der letzten Zeit selbst häufig zu machen Gelegenheit hatte, liefs mich hoffen, dafs hier eine ähnliche Zersetzung vor sich gehe, wie bei Jodwasserstoff unter demselben Einflusse. Wenn man die Aethylverbindung dem directen Sonnenlichte aussetzt, so wird sie schnell dunkelbraun; aber diese Abscheidung von Jod hört, wie bei dem Jodwasserstoff, bald auf, und wenn die Farbe eine gewisse Intensität erlangt hat, geht keine Zersetzung mehr vor sich. Wenn aber das freie Jod durch Schütteln der Flüssigkeit mit Quecksilber weggenommen wird, so beginnt der Vorgang von neuem und steigt zu demselben Punkte, wie vorher. Dieses Verhalten der Verbindung unter dem Einflusse des Lichts und in Berührung mit Quecksilber gab die Methode an die Hand, nach welcher der Vorgang ununterbrochen fortgesetzt und die entstehenden Producte gesammelt werden konnten.

Es wurden mehrere gläserne Ballons, von denen jeder etwa 10 Unzen hielt, mit Quecksilber gefüllt und umgekehrt in ein Gefäfs, das mit demselben Metalle angefüllt war, befestigt. In

jeden Ballon wurden mit der Pipette einige Tropfen Jodäthyl eingebracht und dieselben dann den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die Oberfläche des Quecksilbers überzog sich da, wo es die Flüssigkeit berührte, bald mit einer dünnen Schicht von Jodür, welches durch längere Einwirkung des Lichtes in Jodid verwandelt wurde, indefs sich fortwährend Gasblasen entwickelten, welche das Quecksilber allmälig aus dem Ballon verdrängten. Zuletzt war alles Jodäthyl verschwunden und das Quecksilberjodid nebst dem Gase blieben als die alleinigen Próducte der Zersetzung zurück. Obgleich dieser Vorgang in den gewöhnlichen Sonnenstrahlen schon ziemlich schnell verlief, so wurde er doch sehr beschleunigt, wenn man jeden Ballon in die Nähe des Focus eines 18zölligen parabolischen Reflectors brachte, der indessen nicht fein genug polirt war, um eine beträchtliche Erhöhung der Temperatur zu bewirken; die Hitze erreichte nie den Siedepunkt des Jodäthyls (71,6° C.). Bei dieser Behandlung reichten wenige Stunden hin, die Ballons mit Gas zu füllen, welches dann unter die in einer früheren Abhandlung *) schon beschriebene Glasglocke gebracht und 12 Stunden lang über einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelkalium in Wasser stehen gelassen wurde. Nach Verlauf dieser Zeit war aller Dampf des Jodäthyls absorbirt und das Gas zur eudiometrischen Analyse fertig.

Da Jodäthyl von Quecksilber bei einer Temperatur von 150° C. **) nicht im mindesten angegriffen wird, so liefs sich kaum annehmen, dafs der verhältnifsmäfsig geringe Hitzegrad, welchem der Apparat in dem Focus des Reflectors ausgesetzt war, einen bedeutenden Einflufs auf die Zersetzung gehabt habe; es wurde indessen, um diesen Zweifel zu beseitigen, eine oben zugeschmolzene, mit Jodäthyl gefüllte Glasröhre mit Quecksilber

*) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 175.

**) Ebendaselbst Bd. LXXI, S. 212.

gesperrt und mit einem Glascylinder umgeben, welcher nacheinander, zuerst mit Wasser, dann mit einer Lösung von Kupferchlorid und zuletzt mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kali angefüllt wurde. Wenn der äufsere Cylinder mit Wasser gefüllt war, ging die Zersetzung so schnell vor sich, wie vorher, während die Temperatur des Wassers kaum bemerkbar erhöht wurde. Dasselbe war bei Anwendung des Kupferchlorids der Fall, aber wenn der Cylinder mit dem doppeltchromsauren Kali gefüllt wurde, war, selbst nachdem der Apparat mehrere Tage hindurch in dem hellsten Sonnenscheine gestanden hatte, nicht die geringste Veränderung bemerklich. Da nun nach Hrn. Hunt, auf dessen Rath ich die genannten Flüssigkeiten anwandte, eine Lösung von Kupferchlorid fast alle Wärmestrahlen absorbirt und etwa 90 pC. der Lichtstrahlen durchläfst, während die Lösung des doppeltchromsauren Kalis, grade umgekehrt, alles Licht zurückhält und die Wärmestrahlen hindurchläfst, so ist es klar, dafs die in Rede stehende Zersetzung in der chemischen Wirkung des Lichts ihre Ursache hat, und von den Wärmestrahlen des Sonnenspectrums ganz unabhängig ist.

Das Gas wurde auf die schon erwähnte Art gesammelt und dann dem eudiometrischen Verfahren, welches ich in meiner Abhandlung über die Darstellung des Aethyls *) näher beschrieben habe, unter Anwendung von ähnlichen Vorsichtsmafsregeln in Bezug auf Temperatur, Druck und die Bildung von Salpetersäure, beim Verpuffen mit Ueberschufs an Sauerstoff unterworfen. Um während der Reinigung des Gases von dem Dampfe des Jodäthyls durch Schwefelkaliumlösung den Zutritt des atmosphärischen Stickstoffs zu verhindern, wurde eine tiefe Glasglocke von verhältnifsmäfsig kleinem Durchmesser

---

*) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 178.

genommen, und diese mit einem Cylinder *), dessen innerer Durchmesser nur ¼ Zoll gröfser als der äufsere der Glasglocke war, umgeben. Auf diese Art war nur eine sehr kleine Oberfläche der Flüssigkeit der Berührung mit der äufseren Luft ausgesetzt und es konnte also auch nur verhältnifsmäfsig wenig Stickstoff absorbirt und an das eingeschlossene Gas abgegeben werden. Die unten angeführten Zahlen zeigen, dafs diese Anordnung den gewünschten Erfolg hatte, da keine der untersuchten Gasmengen einen nachweisbaren Gehalt an Stickstoff hatte.

Eine Bestimmung des spec. Gewichts gab folgende Zahlen:

Temperatur des Zimmers	24,3° C.
Barometerstand	767,6 mm.
Höhe der inneren Quecksilbersäule .	13,6 mm.
Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons	31,6758 Grm.
Temperatur in der Waage	25,3° C.
Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	31,5559 Grm.
Temperatur in der Waage	25,7° C.
Inhalt des Ballons	140,79 CC.

Hieraus ergiebt sich das spec. Gewicht des Gases zu 1,7159.

Um die Zusammensetzung des Gases zu bestimmen, wurde es zuerst mit rauchender Schwefelsäure zusammengebracht; darauf wurden zwei beliebige Mengen desselben mit atmosphärischer Luft und überschüssigem Sauerstoff verpufft, und das Uebrige mit frisch ausgekochtem, noch warmem absoluten Alkohol behandelt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Im Absorptionseudiometer.

I.

	Beobachtet. Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	175,4	24,4°	6,3mm.	761,0mm.	121,51

*) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 175, Fig. 2, B. B.

	Beob-achtet. Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber-höhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1m Druck
Nach Absorpt. durch SO_3 (trocken) .	150,6	19,5°	19,0mm.	759,5mm.	104,08
Nach Herausnahme eines Theils zur Verbrenn. (trock.) . .	86,9	19,8°	62,1	766,3	57,05
Nach Absorpt. durch Alkohol	0,0	—	—	—	0,00

Im Verbrennungseudiometer.

II.

Angewandtes Gas (feucht)	94,8	17,4°	601,0	764,3	13,24
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht)	472,2	17,7°	200,3	764,4	243,45
Nach Zulassung von Sauerstoff (feucht)	567,0	17,9°	112,8	763,9	338,30
Nach dem Verpuffen (feucht)	525,7	18,1°	150,5	763,6	294,66
Nach Absorpt. der Kohlens. (trock.)	467,8	16,4°	204,7	765,2	247,34
Nach Zulassung von Wasserst. (trock.)	683,3	17,3°	11,9	765,7	484,36
Nach dem Verpuffen (feucht)	517,9	17,7°	157,5	765,1	288,16

III.

Angewandtes Gas (feucht)	98,2	17,3°	595,4	764,9	14,29
Nach Zulassung von atm. Luft (feucht)	511,9	17,6°	161,5	764,7	282,85
Nach Zulassung von Sauerst. (feucht)	602,9	18,1°	85,1	764,8	375,53
Nach dem Verpuffen (feucht)	559,8	18,2°	123,6	765,3	328,57
Nach Absorpt. der Kohlens. (trock.)	501,9	17,0°	176,2	764,4	277,90.

Die Analyse Nro. I. zeigt, dafs das Gas ein Gemenge ist, und in 100 Theilen enthält:

durch Schwefelsäure absorbirbares Gas . . 14,34
durch Schwefelsäure nicht absorbirbares Gas 85,66.

Ferner beweist das vollkommene Verschwinden des durch Schwefelsäure nicht absorbirten Gases, bei der Behandlung mit ungefähr demselben Volum absoluten Alkohols, sowohl die Abwesenheit von Wasserstoff und Methylwasserstoff, als von einer bestimmbaren Menge Stickstoff, die etwa durch das bei der Reinigung zum Absperren gebrauchte Schwefelkaliumwasser hätte abgegeben werden können.

Der Analyse Nro. II. zufolge hatten 13,24 Vol. des nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure zurückgebliebenen Gases 77,72 Vol. Sauerstoff verbraucht und 47,32 Vol. Kohlensäure gebildet, unter Raumverminderung um 43,64 Vol. bei der Verpuffung.

Nach der Analyse Nro. III. verzehrten 14,29 Vol. des verbrennbaren Gases 83,34 Vol. Sauerstoff und bildeten damit 50,67 Vol. Kohlensäure, mit einer Raumverminderung um 46,96 Vol.

Wenn wir die Zusammensetzung der durch die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl sich bildenden Gase *) mit der Thatsache, dafs das in unserer Analyse von der rauchenden Schwefelsäure absorbirte Gas genau die Formel und die Dichtigkeit des ölbildenden Gases hat, wie weiter unten gezeigt wird, zusammenhalten, so kann kaum mehr ein Zweifel bestehen, dafs das Gasgemenge, welches über der Schwefelsäure zurückbleibt, aus Aethyl und Aethylwasserstoff besteht. Setzen wir nun zwei Gleichungen an, in welchen wir das Volum des Gemenges und die durch die Verpuffung verursachte Raumverminderung als bekannte Gröfsen hinstellen, so läfst sich leicht hieraus das Verhältnifs der Volumina dieser beiden Körper ermitteln, ohne dafs man nöthig hätte, die Menge des ver-

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 189.

brauchten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure in Rechnung zu ziehen, während wir diese beiden Werthe zur Controle des Resultats hernach benutzen können. Ich ziehe es defshalb vor, in der zweiten Gleichung statt des verbrauchten Sauerstoffs oder der gebildeten Kohlensäure die beobachtete Raumverminderung als bekannte Gröfse anzunehmen, weil diese aus den beiden Ablesungen erhalten wurde, welche den geringsten Fehler zulassen, und weil sie aufserdem die Resultate der ganzen Analyse, nämlich das Volum des verbrennbaren Gases, den verbrauchten Sauerstoff und die gebildete Kohlensäure in sich begreift.

Wenn man die Formel des Aethyls betrachtet, so sieht man leicht, dafs 1 Volum desselben zu seiner Verbrennung 6,5 Vol. Sauerstoff braucht, und 4 Vol. Kohlensäure bildet; und da die Raumverminderung, welche beim Verpuffen entsteht, gleich seyn mufs dem Volum des verbrennbaren Gases + dem Volum des verzehrten Sauerstoffs — dem Volum der gebildeten Kohlensäure, so ist es klar, dafs das Aethyl eine Raumverminderung von 3,5mal seinem Volum zu Wege bringen mufs. Aus ähnlichen Gründen wird der Aethylwasserstoff, der sein 3,5faches Volum Sauerstoff verbraucht und sein doppeltes Volum an Kohlensäure erzeugt, bei dem Verpuffen eine Volumabnahme von 2,5mal der Gröfse seines eignen Volums hervorbringen.

Bezeichnen wir nun das Volum der verbrennbaren Mischung dieser beiden Gase mit A, die bei der Verpuffung mit überschüssigem Sauerstoff entstehende Raumverminderung mit B und die Volume von Aethyl und Aethylwasserstoff beziehungsweise mit x und y, so haben wir die Gleichungen:

$$x + y = A$$

$$\frac{7}{2} x + \frac{5}{2} y = B,$$

aus welchen man die Werthe von x und y bestimmen kann:

$$x = \frac{2\,B - 5\,A}{2}$$

$$y = \frac{7\,A - 2\,B}{2}$$

und wenn wir die in den Analysen Nro. II und III gefundenen Zahlen für A und B einsetzen, finden wir :

	II.	III.
x =	10,54	11,23
y =	2,70	3,06
	13,24	14,29.

Das von der rauchenden Schwefelsäure nicht absorbirte Gas enthält also in 100 Theilen :

	I.	II.	Mittel
Aethyl	79,61	78,59	79,10
Aethylwasserstoff	20,39	21,41	20,90
	100,00	100,00	100,00.

Um die Zusammensetzung und das Condensationsverhältnifs des von der rauchenden Schwefelsäure absorbirten gasförmigen Körpers kennen zu lernen, liefs man das ursprüngliche Gasgemenge, ohne es mit dieser Säure zusammenzubringen, mit atmosphärischer Luft und überschüssigem Sauerstoff verpuffen. Es ergaben sich folgende Resultate :

IV.

	Beob-achtet. Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	96,3	9,4°	575,9mm.	747,5mm.	15,16
Nach Zulassung von Luft u. O (feucht)	590,7	9,5°	68,9	746,7	381,83
Nach dem Verpuffen (feucht)	549,2	9,7°	105,4	746,7	335,34
Nach Absorpt. der Kohlens. (trock.)	492,1	7,4°	158,1	752,1	284,59.

Dieser Analyse zufolge verbrauchten 15,16 Volumtheile des Gases 82,08 Vol. Sauerstoff und bildeten 50,75 Vol. Kohlensäure. Da wir nun aus der Analyse Nro. I. wissen, dafs 12,99 von diesen 15,16 Theilen des Gemenges aus Aethyl und Aethylwasserstoff bestanden, welche nach Nro. II und III 75,99 Vol. Sauerstoff verbrauchen und 46,24 Vol. Kohlensäure erzeugen mufsten, so bleiben uns für die noch übrigen 2,17 Volumtheile, die aus dem absorbirbaren Gase bestanden, an :

angewandtem Gas		verbranntem Sauerstoff		erzeugter Kohlensäure
2,17		6,09		4,51
1	:	2,81	:	2,08.

Wenn man in Betracht zieht, dafs bei unserem Versuche alle Beobachtungsfehler auf einen sehr kleinen Theil der ganzen Menge des verbrannten Gases sich zusammenhäufen, so stimmen die hier erhaltenen Zahlen hinlänglich genau mit den aus der Verbrennung des ölbildenden Gases resultirenden überein, um uns zu dem Schlusse zu berechtigen, dafs der von der Schwefelsäure absorbirte Körper ölbildendes Gas sey. Ein Volum dieses Gases hat nämlich zu seiner Verbrennung 3 Volumtheile Sauerstoff nöthig, mit welchen es 2 Vol. Kohlensäure bildet.

Nach den Mittelwerthen unserer Analysen enthält nun das durch die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Jodäthyl entwickelte Gasgemenge in 100 Theilen :

Aethyl	67,76
Aethylwasserstoff	17,90
Oelbildendes Gas	14,34
	100,00.

Das berechnete specifische Gewicht eines Gasgemenges von dieser Zusammensetzung stimmt ebenfalls genau mit dem durch den Versuch gefundenen überein :

$$
\begin{array}{llrcl}
C_4\,H_5 & = & 67{,}76\ .\ 2{,}00390 & = & 135{,}7843 \\
C_4\,H_5\,H & = & 17{,}90\ .\ 1{,}03652 & = & 18{,}5537 \\
C_4\,H_4 & = & 14{,}34\ .\ 0{,}96742 & = & 13{,}8728 \\
\hline
 & & 100{,}00 & & \frac{168{,}2108}{100} = 1{,}682108.
\end{array}
$$

Das durch den Versuch gefundene spec. Gewicht $= 1{,}7159$.

Man kann hiernach die Zersetzung, welche das Jodäthyl unter der Einwirkung des Sonnenlichts in Gegenwart von Quecksilber erleidet, durch die Gleichung :

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5\ J \\ Hg \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ Hg\ J \end{matrix}\right.$$

ausdrücken, während ein kleiner Theil des freigewordenen Aethyls zu derselben Zeit in gleiche Volume von ölbildendem Gase und Aethylwasserstoff verwandelt wird :

$$2\ C_4\ H_5 = \left\{\begin{matrix} C_4\ H_5\ H \\ C_4\ H_4. \end{matrix}\right.$$

Die geringe Verschiedenheit zwischen den gefundenen Volumen der beiden zuletzt genannten Gase hat höchst wahrscheinlich ihren Grund in der verschiedenen Löslichkeit derselben in der Schwefelkaliumlösung, welche bei der Reinigung des Gemenges von dem Jodäthyldampf dasselbe von der äufseren Luft trennte.

Wir können nun nach den angeführten Resultaten die Wirkung des Sonnenlichtes auf Jodwasserstoff und Jodäthyl als vollkommen dieselbe annehmen; in dem ersteren Falle wird das einfache Radical Wasserstoff, in dem andern das zusammengesetzte Radical Aethyl abgeschieden. Diese Zersetzung ist auch vollkommen derjenigen entsprechend, welche das Jodäthyl bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Zink *) erleidet, nur dafs bei dieser letzteren eine beträchtlich gröfsere Menge des Aethyls in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas verwandelt wird. Es ist nicht uninteressant, das Verhältnifs des Aethyls zu diesen beiden Gasen in den oben erwähnten

*) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 193.

Bildungsvorgängen und einem andern, welcher weiter unten beschrieben wird, zu vergleichen; dasselbe läfst sich am besten aus der Zusammensetzung des nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure zurückbleibenden Gasgemenges ersehen. Es verhält sich :

I. Bei der Einwirkung von Zink auf Jodäthyl :

$$C_4\,H_5 : C_4\,H_5\,H = 50{,}03 : 25{,}79$$
$$= 1{,}94 : 1{,}00,$$

II. bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodäthyl in Gegenwart von Quecksilber :

$$C_4\,H_5 : C_4\,H_5\,H = 79{,}10 : 20{,}90$$
$$= 3{,}78 : 1{,}00,$$

III. bei der Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodäthyl in Gegenwart von Quecksilber und Wasser :

$$C_4\,H_5 : C_4\,H_5\,H = 11{,}535 : 3{,}055$$
$$= 3{,}78 : 1{,}00.$$

Da der Aethylwasserstoff das nämliche Volum einnimmt, wie das Aethyl, aus welchem er entsteht, so sehen wir aus dieser Zusammenstellung, dafs in dem ersten Falle gerade $\frac{1}{3}$, in dem zweiten und dritten sehr nahe $\frac{1}{5}$ des gebildeten Aethyls dieser Verwandlung unterliegt.

Es wurden nun einige Versuche angestellt, um zu erfahren, ob die Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodäthyl durch die Gegenwart von Wasser eine andere werde, wie es bei dem entsprechenden Vorgang mit Zink der Fall war, wo alles Aethyl durch die Aufnahme eines Atoms Wasserstoff aus dem Wasser in Aethylwasserstoff umgewandelt wurde, während der Sauerstoff des Wassers mit dem Zink ein Oxyjodid bildete.

Verhalten des Jodäthyls unter der Einwirkung des Sonnenlichts bei Gegenwart von Quecksilber und Wasser.

Jodäthyl wurde mit seinem doppelten Volum destillirten Wassers vermischt und, wie vorher, dem directen Sonnenlichte

ausgesetzt. Man beobachtete hier genau dieselbe Erscheinung wie vorher, nur schien die Gasbildung rascher vor sich zu gehen. Die Gasmengen wurden gesammelt, von dem Dampfe des Jodäthyls gereinigt, und nach den früher beschriebenen Methoden analysirt.

Eine Dichtigkeitsbestimmung des Gases gab folgende Zahlen :

Temperatur des Zimmers	20,3° C.
Barometerstand	765,9mm.
Höhe der inneren Quecksilbersäule .	12,9mm.
Gewicht des mit Gas gefüllten Ballons	33,5639 Grm.
Temperatur in der Waage	21,3° C.
Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons	33,4492 Grm.
Temperatur in der Waage	21,2° C.
Inhalt des Ballons	140,65 CC.

Hieraus ergiebt sich das spec. Gewicht des Gases zu 1,6944.

Die eudiometrische Analyse gab folgende Zahlen :

I.

	Beob-achtet. Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber-höhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck.
Angewandtes Gas (trocken)	181,1	20,3°	55,0mm.	765,9mm.	128,17
Nach Absorpt. durch Schwefels. (trck.)	153,3	18,7°	3,4	764,9	109,25
Nach Absorpt. durch Alkohol	0,0	—	—	—	0,00

II.

Angewandtes Gas (feucht)	96,0	19,2°	585,7	764,9	14,59
Nach Zulassung von Luft (feucht) . .	516,5	19,4°	144,8	764,7	290,87
Nach Zulassung von Sauerst. (feucht)	605,2	19,7°	64,9	764,5	385,24
Nach dem Verpuffen (feucht)	562,3	20,0°	103,1	764,2	337,23

	Beobachtet. Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Nach Absorpt. der Kohlens. (trock.)	503,8	18,8°	156,4mm.	765,5mm.	287,08
Nach Zulassung von Wasserst. (feucht)	689,7	21,1°	2,6	762,9	486,75
Nach dem Verpuffen (feucht)	518,1	21,6°	153,3	762,5	283,27.

Nach der Analyse I. enthält das Gemenge in 100 Theilen :

Durch Schwefelsäure absorbirbares Gas . .	14,76
Durch Schwefelsäure nicht absorbirbares Gas	85,24
	100,00

und seine vollkommene Absorption durch Alkohol beweist die Abwesenheit von Wasserstoff, Methylwasserstoff und Stickstoff.

Aus der Analyse II. sehen wir, dafs 14,59 Vol. des von der rauchenden Schwefelsäure nicht absorbirten Gases bei einer Raumverminderung von 48,01 Vol. durch das Verpuffen 83,57 Vol. Sauerstoff zu ihrer Verbrennung brauchten und 50,15 Vol. Kohlensäure erzeugten. Aus einem einfachen Blick über diese Resultate läfst sich schon erkennen, dafs wir dieselbe Mischung von Gasen, wie bei der vorhergegangenen Zersetzung des Jodäthyls ohne Wasser, vor uns haben und wir erhalten bei Anwendung der oben gegebenen Formeln für x und y folgende Werthe :

$$x = 11{,}535$$
$$y = 3{,}055$$
$$14{,}590.$$

Das Gemenge bestand also vor der Absorption eines Theils durch die rauchende Schwefelsäure aus :

Aethyl	67,39
Aethylwasserstoff .	17,85
Oelbildendem Gase	14,76
	100,00.

Auch die für das spec. Gewicht durch den Versuch gefundene Zahl 1,6944 stimmt mit der berechneten überein :

$$C_4\,H_5 = 67{,}39 \,.\, 2{,}00390 = 135{,}0430$$
$$C_4\,H_5\,H = 17{,}85 \,.\, 1{,}03652 = 18{,}5019$$
$$C_4\,H_4 = 14{,}76 \,.\, 0{,}96742 = 14{,}2791$$
$$\frac{167{,}8240}{100} = 1{,}67824.$$

Die Gegenwart von Wasser hat demnach auf die Zersetzungsproducte des Jodäthyls durch das Sonnenlicht keinen Einflufs, indem dieselben in beiden Fällen sowohl der Art nach, wie auch in ihren Verhältnissen zu einander, vollkommen gleich sind. Die Verwandlung des Aethyls in Aethylwasserstoff bei der Zersetzung seiner Jodverbindung durch Zink in Berührung mit Wasser beruht also wahrscheinlich mehr auf der starken Verwandtschaft des Zinks zum Sauerstoff, als derjenigen des Aethyls zum Wasserstoff, obwohl jede derselben ohne Zweifel zu der Zersetzung des Wassers ihren Theil beiträgt.

Die hier besprochene Zersetzung des Jodäthyls durch das Sonnenlicht giebt uns, da sie unmittelbar von den chemisch wirkenden Strahlen ausgeht, das Material zur Herstellung eines Actinometers von ziemlich grofser Empfindlichkeit, indem uns die in bestimmten Zeiten entwickelten Gasmengen (unter Berücksichtigung der nöthigen Correctionen für die Tension des Jodäthyldampfes etc.) die relativen Gröfsen der während dieser Zeiträume auf eine gegebene Oberfläche ausgeübten chemischen Wirkungen der Strahlen angeben würden. Man könnte so durch tägliches und selbst stündliches Ablesen an dem Actinometer, während die Sonne über dem Horizont steht, Vergleichungsreihen für die chemische Kraft der Strahlen an verschiedenen Orten eben so leicht aufstellen, wie man solche Reihen von Beobachtungen über den Luftdruck und die Temperatur zusammenstellt. Ich habe die kleinste Lichtmenge, welche noch Zersetzung hervorbringt, nicht genauer ermittelt, aber ein sehr schwaches und zerstreutes Tageslicht, wie z. B. an sehr wolkigen oder nebeligen Tagen, ist noch hinreichend, um eine ziemlich beträcht-

liche Gasmenge zu entwickeln, deren Volum man natürlich mit der gröfsten Leichtigkeit, und ohne den Vorgang zu unterbrechen, zu bestimmten Zeiten würde ablesen können.

Die Resultate der Wirkung des Sonnenlichtes auf Jodmethyl, sowie auf die Jodverbindungen des Aethyls und Methyls in Berührung mit verschiedenen Metallen, welche ich studirte und die zu der Entdeckung einer ganz neuen Reihe von organisch-metallischen Radicalen mit höchst merkwürdigen Eigenschaften führten, hoffe ich binnen Kurzem ebenfalls mittheilen zu können.

Die hier beschriebenen Versuche bilden ein neues Glied in der Kette von Beweisen für die Gleichwerthigkeit der Radicale jener Reihe, zu welcher Aethyl und Methyl etc. gehören, mit dem Wasserstoff, und die Einfachheit des Zersetzungsvorgangs, bei welchem hier das Aethyl von dem Jod blofs durch die Wirkung eines imponderabeln Agens getrennt wird, scheint die Kraft mehrerer der von Hofmann so geschickt gegen die Annahme der Formeln, welche ich für diese Körper vorschlug, angeführten Gründe in etwas zu schwächen. Um über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit der Ansichten der Hrn. Laurent und Gerhardt über diese Verbindungen, denen zufolge die Formeln derselben verdoppelt und sie selbst unter die Glieder der Sumpfgasreihe gezählt werden müfsten, zu entscheiden, untersuchte Hofmann *) die aus der Valeriansäure unter Einwirkung von Hitze entstehenden Producte, indem er hierdurch das bisher noch unbekannte Glied der Sumpfgasreihe, welches durch die Formel C_8H_{10} vorgestellt wird, zu finden hoffte. Wenn dieser Körper mit dem durch die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl erhaltenen Gase identisch gewesen wäre, so hätte man die Formel dieses letzteren verdoppeln müssen, während das Resultat im entgegengesetzten Falle, wenn der Körper C_8H_{10} mit dem sogenannten Aethyl nicht identisch war, einen gewichtigen Grund

*) Diese Annalen Bd. LXXVII, S. 161.

für die Richtigkeit meiner Formel abgegeben haben würde. Unglücklicherweise hatten indefs Hofmann's Bemühungen keinen Erfolg, und so blieb der Stand der Frage unverändert derselbe.

In einer früheren Abhandlung *) beschrieb ich zwei verschiedene Reihen von Kohlenwasserstoffen, welche isomer mit einander sind und von denen die eine die von mir als die Alkoholradicale betrachteten Körper enthält, während ich die andere, die aus den Gliedern der Sumpfgasreihe besteht, ihrer Entstehungsart gemäfs als die Wasserstoffverbindungen dieser Radicale ansehe :

Radicale		Wasserstoffverbindungen		
Methyl	$C_2 H_3$	Methylwasserstoff (Sumpfgas)		$C_2 H_3 + H$
Aethyl	$C_4 H_5$	Aethyl	„	$C_4 H_5 + H$
Propionyl	$C_6 H_7$	Propionyl	„	$C_6 H_7 + H$
Butyl	$C_8 H_9$	Butyl	„	$C_8 H_9 + H$
Amyl	$C_{10} H_{11}$	Amyl	„	$C_{10} H_{11} + H$
u. s. w.		u. s. w.		

Man sieht leicht beim Ueberblick dieser Reihen, dafs jedes Glied aus der zur Linken mit einem aus der zur Rechten isomer ist, welches letztere in seiner Reihe um die doppelte Zahl von Gliedern tiefer steht, als das entsprechende auf der linken Seite in der seinigen. Es sind nun bereits zwei von diesen in unserer Tabelle als isomer bezeichneten Körpern dargestellt, das Methyl ($C_2 H_3$) durch die Electrolyse der Essigsäure **) und die Zersetzung des Jodmethyls durch Zink ***), und der Aethylwasserstoff durch die Zersetzung von Cyanäthyl (nicht ganz wasserfrei) durch Kalium †) und durch die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser ††); daher ist es nur nöthig,

*) Diese Annalen Bd. LXXIV, S. 68.

**) Ebendaselbst Bd. LXIX, S. 279.

***) Ebendas. Bd. LXXI, S. 213.

†) Ebendas. Bd. LXV, S. 269.

††) Ebendas. Bd. LXXI, S. 203.

entweder die Identität, oder die Isomerie dieser Körper festzustellen, um über die Richtigkeit der beiden darüber aufgestellten Ansichten zu entscheiden. Da der Aethylwasserstoff sowohl, wie das Methyl, gasförmige Körper sind und diese Form auch unter einem Druck von 20 Atmosphären nicht ändern, so liefs sich durch die Untersuchung ihrer physikalischen Eigenschaften die Frage nicht entscheiden, und aufserdem glaube ich auch nicht, wenn sie gleich isomer seyn sollten, eine Verschiedenheit in ihrem specifischen Gewichte oder ihren Siedepunkten erwarten zu dürfen. Unter diesen Umständen schien die Anwendung von Chlor das geeignetste Mittel, um die Sache aufzuklären; denn wenn wir dadurch auch nur Substitutionsproducte erhalten konnten, so mufste uns doch die Natur dieser Producte den Schlüssel zu den gesuchten Atomgewichten der streitigen Körper verschaffen. Gesetzt, wir hätten ⅙ des Wasserstoffs durch Chlor vertreten gefunden, so mufsten wir, nach der gewöhnlichen Art diese Erscheinung zu interpretiren, annehmen, dafs das einfache Atom 6 Aequivalente Wasserstoff enthalte, und wenn ⅓ des Wasserstoffs ersetzt gewesen wäre, so würden wir mit demselben Rechte dem einfachen Atom nur drei Aequivalente Wasserstoff beigelegt haben.

Die Einwirkung von Chlor bei zerstreutem Tageslicht auf den Aethylwasserstoff ist bereits von Kolbe und mir *) studirt worden, und wir fanden, dafs 1 Vol. Aethylwasserstoff und 1 Vol. Chlorgas sich zu einem Volum Salzsäure und einem Volum eines Gases von der Formel: C_4H_5Cl umsetzen, welches jedoch mit Aethylchlorid nur isomer und nicht identisch ist; wir schlugen damals die Formel :

$$C_2H_3 + C_2\left(\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right)$$

für dasselbe vor, welche zwei mit einander verbundene Atome

*) Diese Annalen Bd. LXV, S. 279.

Methyl vorstellt, von denen das eine ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt hat. Aus Gründen, welche aus der Entstehungsweise des Aethylwasserstoffs abgeleitet sind, betrachte ich jetzt diese Chlorverbindung als $C_4 \genfrac{}{}{0pt}{}{H_4}{Cl} + H$, Aethylwasserstoff, in welchem ein Atom Wasserstoff der Gruppe $C_4\ H_5$ durch Chlor vertreten ist; und diese Anschauungsweise erklärt auch, warum der Körper mit Chloräthyl isomer und nicht identisch ist. Wie man indessen auch diese Verbindung betrachten möge, soviel ist gewifs, dafs $\frac{1}{6}$ ihres Wasserstoffs durch Chlor vertreten wurde.

Es blieb jetzt noch die Wirkung des Chlors auf den Körper, dem ich die Formel $C_2\ H_3$ gebe, zu untersuchen. Da ich bei dem Versuche, diesen Körper durch die Zersetzung des Jodäthyls durch Zink rein darzustellen, auf Schwierigkeiten stiefs, welche ich bis jetzt noch nicht zu beseitigen wufste, wandte ich Kolbe's Methode der Electrolyse der Essigsäure an. Der Apparat war derselbe, wie ihn dieser Chemiker beschreibt, nur dafs die an dem positiven Pol entwickelten Gase durch eine lange Reihe von Kugelröhren voll kaustischer Kalilösung geleitet wurden, um jede Spur von Kohlensäure zu entfernen. Aufserdem passirten sie noch drei Liebig'sche Kaliapparate, von denen der erste mit rauchender Schwefelsäure, der zweite mit Kalilösung und der dritte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt war, um zuletzt das Gas vor seinem Eintritt in die für die Versuche nöthigen Röhren vollkommen zu trocknen. Das vermittelst eines Ueberleitungsrohrs in die Quecksilberwanne geführte Gas wurde nun, sobald es frisch abgekochter Alkohol ohne Rückstand absorbirte, theils zur sofortigen Analyse benutzt, theils in Röhren aufbewahrt, welche an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem andern Ende mit Kautschuck verschlossen und mit geschmolzenem Wachs überzogen waren.

Die Verbrennung mit Sauerstoff gab folgende Zahlen :

	Beob-achtet. Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilber-höhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0°C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (feucht)	100,0	16,5°	576,4mm.	752,5mm.	15,28
Nach Zulassung von Sauerst. (feucht)	323,3	17,0°	330,7	751,8	123,77
Nach dem Verpuffen (feucht)	266,4	17,2°	390,5	751,6	86,83
Nach Absorpt. der Kohlens. (trock.)	206,2	16,4°	455,8	749,3	57,09
Nach Zulassung von Wasserst. (trock.)	521,6	17,1°	136,0	748,9	300,83
Nach dem Verpuffen (feucht)	332,5	16,8°	320,6	749,0	129,73

Die Verhältnisse zwischen den Volumen des verbrennbaren Gases, des verzehrten Sauerstoffs und der gebildeten Kohlensäure sind demnach :

angewandtes Gas		verbrauchter Sauerstoff		gebildete Kohlensäure
15,28		51,41		29,74
1	:	3,36	:	1,95

und die theoretischen Verhältnifszahlen sind :

1	:	3,5	:	2.

Es wurde nun eine Anzahl Röhren, einige von demselben, andere von dem doppelten Inhalt wie die, welche mit Methyl gefüllt waren, vorgerichtet und dann durch Verdrängung mit trocknem Chlorgas gefüllt; darauf wurden sie an dem einen Ende zugeschmolzen, und das Verbindungsrohr von Kautschuck an dem andern sorgfältig zugebunden und mit Wachs überzogen.

Wirkung des Chlorgases auf ein gleiches Volum Methyl.

Es wurden zwei Röhren von genau demselben Voluminhalt, von denen die eine mit Chlor, die andere mit Methyl gefüllt war, vermittelst eines starken Kautschuckrohrs schnell mit einander in Verbindung gesetzt und dasselbe mit Seiden-

ligaturen befestigt; darauf wurden sie 18 Stunden lang in einem vollkommen dunkeln Raume aufbewahrt, um die vollständige Mischung der Gase abzuwarten. Als sie dann dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt wurden, verschwand die Farbe des Chlors rasch, ein Zeichen, dafs die Verbindung vor sich gehe. Man liefs nun die Röhren einige Stunden dem Licht ausgesetzt, verschlofs sie dann hermetisch und unterwarf ihren Inhalt der eudiometrischen Analyse. Bei dem Abbrechen ihrer Enden unter Quecksilber zeigte sich sogleich, dafs keine Volumverminderung eingetreten war, aber die dichten Nebel, die sich bildeten, wenn man einige Blasen in die atmosphärische Luft entweichen liefs, bewiesen, dafs sich die beiden Gase nicht einfach zu Chlormethyl vereinigt hatten, sondern dafs eines der entstandenen Producte Salzsäure war. Die Gase wurden sodann in ein Eudiometer gebracht und das Volum der Salzsäure durch Absorption bestimmt, indem man zuerst eine Kugel von wasserhaltigem dreibasischem phosphorsaurem Natron und dann, um das rückständige Gas zu trocknen, eine Kugel von geschmolzenem Kali einbrachte.

	Beobachtet. Vol.	Temp. C.	Diff. der Quecksilberhöhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	145,6	19,2°	10,0mm.	769,2mm.	103,27
Nach Absorpt. der Salzs. (trocken)	81,2	18,4°	80,6	766,1	52,14

Es scheint nach diesem Versuche, dafs die Producte der Wirkung von 1 Vol. Chlorgas auf 1 Vol. Methyl die Bildung von 1 Vol. Salzsäure und derselben Menge eines andern Gases zur Folge hatte, welches letztere, der empirischen Formel: C_4H_5Cl entsprechend, 4 Vol. Dampf haben mufs.

Diefs ist genau dasselbe Resultat, welches Kolbe und ich erhielten, als wir gleiche Volume Chlorgas und Aethylwasserstoff, welcher durch die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl

dargestellt war, zusammenbrachten, und bis zu diesem Puncte scheinen alle Versuche die Identität des sogenannten Aethylwasserstoffs mit dem Methyl zu beweisen. Allein diese Versuche lassen sich auch anders interpretiren; denn wenn wir annehmen, dafs das Chlor nur auf die Hälfte des angewandten Methyls wirkte, so würde der Vorgang sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

$$\left.\begin{matrix} 2\ C_2\,H_3 \\ 2\ Cl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_2\left(\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right) \\ H\ \ Cl \end{matrix}\right.$$

wo 2 Vol. Chlor mit 1 Vol. Methyl zu 1 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Chlormethyl $C_2\left(\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right)$ zusammentreten, welches letztere nach der Absorption der Salzsäure mit dem andern Vol. Methyl vermischt zurückbleibt. Die Entscheidung, ob dieses zurückbleibende Gas eine Mischung oder ein einzelnes Gas ist, oder mit andern Worten, ob Methyl und Aethylwasserstoff mit einem gleichen Volum Chlor behandelt, *identische* oder *isomere* Producte geben, würde hier sehr schwierig seyn. Diese Frage kann indessen leicht entschieden werden, wenn man ein zweites Volum Chlorgas hinzufügt, wodurch der Ueberschufs an Methyl, wenn unsere zuletzt geäufserte Ansicht richtig ist, ebenfalls die Substitution mit dem Chlor eingehen mufs, so dafs wir zuletzt 1 Vol. Methylgas, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Chlor vertreten ist $\left\{ C_2\left(\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right) \right\}$ und 2 Vol. Salzsäure erhalten würden:

$$\left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ 2\ Cl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} H\ \ Cl \\ C_2\left(\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right) \end{matrix}\right.$$

Wirkung von 2 Vol. Chlorgas auf 1 Vol. Methyl.

Es wurden zwei Röhren mit einander verbunden, von denen die eine grade ein doppelt so grofses Volum als die andere hatte, und von denen die gröfsere mit trocknem Chlorgas, die

andere mit Methyl gefüllt war; sie wurden, wie in dem vorigen Versuch, zuerst 18 Stunden lang im Dunkeln gelassen, um einer gehörigen Mischung der Gase sicher zu seyn. Als die Röhren hernach an das zerstreute Tageslicht gebracht wurden, setzte sich auf ihre innere Oberfläche ein Thau von feinen Tropfen einer ätherischen Flüssigkeit ab, welche indessen nach wenigen Minuten wieder verschwand, und als man nach Beendigung des Processes die Röhren unter Quecksilber öffnete, bemerkte man keine Veränderung des Volums. Die Gase wurden in das Eudiometer gebracht und die Salzsäure wie vorher bestimmt. Es ergaben sich folgende Zahlen :

	Beob-achtet. Vol.	Temp.C.	Diff. der Quecksilber-höhen	Barometer	Corr. Vol. bei 0° C. u. 1m Druck
Angewandtes Gas (trocken)	157,3	18,3°	9,7mm.	767,5mm.	111,71
Nach Absorpt. der Salzs. (trocken)	60,3	18,5°	97,5	773,8	38,19.

Vol. des zurückbleibenden Gases		Vol. der Salzsäure
38,19		73,52
1	:	1,92.

Hieraus ergiebt sich, dafs 1 Vol. Methyl mit 2 Vol. Chlor 2 Volume Salzsäure und 1 Vol. eines andern Gases giebt, welches die Formel $C_2\ H_3\ Cl$, entsprechend 2 Vol. Dampf, haben mufs; diefs ist aber die Formel und das Condensationsverhältnifs des Radicals Methyl, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist, und die obige Gleichung bildet daher den richtigen Ausdruck für die Wirkung von 2 Vol. Chlor auf 1 Vol. Methyl.

Um einen entscheidenden Versuch für die Richtigkeit unserer Interpretation der beschriebenen Erscheinungen und die Isomerie des Methyls mit dem Aethylwasserstoff anzustellen, blieb nun die Wirkung von 2 Vol. Chlor auf 1 Vol. Aethylwasserstoff zu untersuchen übrig. Der Aethylwasserstoff wurde durch die

Behandlung von Jodäthyl mit Zink *) in Gegenwart von Wasser vollkommen rein dargestellt. Es wurde 1 Vol. des trocknen Gases auf dieselbe Art, wie vorher das Methyl, mit 2 Vol. Chlorgas gemischt und das Gemenge dann dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt. Die Verbindung ging rasch vor sich und die Wände der Röhren überzogen sich mit einer beträchtlichen Menge einer öligen Flüssigkeit, welche selbst nach Verlauf einiger Wochen, während welcher die Röhren hermetisch verschlossen aufbewahrt wurden, an Masse nicht abgenommen hatte. Als die Enden unter Quecksilber abgebrochen wurden, zeigte sich eine bedeutende Volumverminderung, indem das übrig gebliebene Gas nicht mehr als $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Raums einnahm. Unter dem Eudiometer wurde es von einer Kugel von phosphorsaurem Natron fast vollständig absorbirt, so dafs nur eine unbestimmbar kleine Menge zurückblieb. Dieser Versuch erlaubt uns den Schlufs, dafs 2 Vol. Chlor mit 1 Vol. Aethylwasserstoff zu zwei Volumen Salzsäure und einer Flüssigkeit zusammentreten, welche nach den Volumverhältnissen der Gase, aus denen sie gebildet wird, wahrscheinlich die Formel $C_4H_4Cl_2$ und dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das Oel des ölbildenden Gases hat ($C_4H_3Cl + HCl$); ob jene Flüssigkeit indessen mit diesem Oele identisch sey, konnte ich nicht ermitteln, da die zur Darstellung einer zur Analyse hinreichenden Quantität dieses Körpers erforderliche Menge gasförmigen Aethylwasserstoffs sehr grofs seyn würde.

Die Resultate dieser Versuche über die Wirkung von Chlor auf Methyl und Aethylwasserstoff kommen den theoretischen nicht ganz so nahe, als ich es gewünscht hätte. Die Ursache war eine geringe Verunreinigung des Methyls, welche sich bei der Analyse dieses Gases herausstellte, indem die Menge des verbrauchten Sauerstoffs etwas zu niedrig unter dem theoretischen

---

*) Diese Ann. LXXI, 207.

Volum gefunden wurde, als dafs der mögliche Beobachtungsfehler zur Erklärung dieses Verlustes hätte ausreichen können. Ich gab mir grofse Mühe, diesen fremden Körper wegzuschaffen, allein ohne Erfolg. Kolbe stiefs auf dieselbe Schwierigkeit, als er zuerst dieses Gas untersuchte, und schrieb die zu gering gefundene Menge des verbrauchten Sauerstoffs der Anwesenheit einer Spur von Methyloxyd zu. Da indessen der verunreinigende Körper nur in sehr geringer Menge anwesend seyn kann, so konnte er kaum irgend einen wesentlichen Einflufs auf die Resultate der Versuche haben, und so glaube ich aus denselben mit Sicherheit schliefsen zu können :

1) dafs es zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen von der Form $C_n H_{n+1}$ giebt, deren Glieder isomer sind;

2) dafs die Formel des bei der Electrolyse der Essigsäure erhaltenen gasförmigen Kohlenwasserstoffs $C_2 H_3$ ist und dafs seinem Atome zwei Volumina Dampf entsprechen, während das durch die Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl (nicht wasserfrei) und durch die Einwirkung von Zink auf Jodäthyl in Gegenwart von Wasser gebildete Gas die Formel $C_4 H_6$ hat und sein Atom durch 4 Vol. Dampf repräsentirt wird.

Sobald ich durch die Einwirkung von Zink auf Jodmethyl das Methyl mit Erfolg rein werde dargestellt haben, werde ich diese Versuche wiederholen und vervollständigen.

Obgleich Hofmann die Entscheidung der hier beleuchteten Frage für hinreichend erachtet, um die Richtigkeit einer der beiden über diese Radicale von Laurent und Gerhardt einerseits und von Kolbe und mir andererseits aufgestellten Ansichten festzustellen, halte ich es doch nicht für überflüssig, etwas näher auf die Argumente einzugehen, welche Hofmann so geschickt gegen die von uns für die in Rede stehenden Körper vorgeschlagenen Formeln vorgebracht hat, besonders, da einige dieser Argumente im ersten Augenblick sehr gewichtig erscheinen.

Die Einwürfe, welche dieser Chemiker gegen die Betrachtung jener Körper als Radicale gemacht hat, sind folgende:

1) die neuen Radicale verbinden sich nicht direct mit den Metalloïden; keines derselben konnte nach der Trennung wieder in seine frühere Verbindung zurückgeführt werden;

2) das Condensationsverhältnifs ihrer Dämpfe ist verschieden von dem aller andern bekannten Kohlenwasserstoffe;

3) die Siedepunkte der neuen Radicale sprechen dafür, dafs ihre Formeln verdoppelt werden müssen;

4) die Zersetzung der Jodverbindungen der Alkoholradicale durch Zink ist der Zersetzung der Salzsäure nicht *vollkommen* analog;

5) die Formeln dieser Körper müssen verdoppelt werden, um das Mifsverhältnifs der Siedepunkte des Amylens, des Amylwasserstoffs und des Amyls auszugleichen.

Der erste Einwurf ist eine natürliche Folge des Umstandes, dafs man vor der Isolirung dieser Körper nur mit einem basischen oder electropositiven Radical, dem Kakodyl, in isolirtem Zustande bekannt war, welches nun einige Chemiker unglücklicherweise als den Typus aller übrigen organischen Radicale betrachteten, und defshalb dieselben mit ähnlichen energischen Verwandtschaften ausgestattet zu finden erwarteten. Eine solche einseitige Ansicht über die wesentlichen Charaktere eines organischen Radicals würde sich bei einer sorgfältigen Vergleichung des so verschiedenen Verhaltens der einfachen Radicale, welche doch ohne Zweifel die wahren Typen für die organischen sind, nicht haben bilden können. Ein Blick auf die Eigenschaften und das Verhalten dieser elementaren Körper zeigt uns, dafs in ihrer beziehungsweisen Fähigkeit, Verbindungen einzugehen, grofse Verschiedenheit obwaltet. Beginnen wir mit dem Kalium, und gehen wir die Reihe durch bis zum Wasserstoff, Gold, Platin, Iridium und Stickstoff, so haben wir eine Stufenfolge von Körpern, welche, wenn sie schon im Zustande der Verbindung sind, die

Form derselben leicht wechseln, die aber, einmal isolirt, um so schwerer eine Verbindung eingehen, je weiter sie ihren Stand gegen das Ende der Reihe hin einnehmen. Bei der Betrachtung dieser Verschiedenheit unter den einfachen Radicalen dürfte die Annahme einer eben so grofsen Mannichfaltigkeit des Verhaltens unter den entsprechenden organischen Radicalen, deren Reihe etwa mit Kakodyl, Zinkmethyl, Zinkäthyl, Stibäthyl etc. anfangen und mit den Radicalen der Alkohole (die vollkommen den Wasserstoff repräsentiren) endigen würde, wo eine ähnliche Abnahme der Neigung Verbindungen einzugehen an den Tag träte, weder schwierig, noch unwahrscheinlich erscheinen. Da aufserdem die organischen Gruppen von so unbeständiger Natur sind und so sehr leicht bei dem geringsten Anstofse sich verändern, dafs es unmöglich ist, dieselben ohne vollständige Zerstörung den starken Einflüssen auszusetzen, welche die einfachen Körper ertragen, so darf es uns keineswegs überraschen, wenn bei den Gliedern des wenigst positiv electrischen Endes der Reihe alle unsere Versuche, sie in ihre ursprünglichen Verbindungen zurückzuführen, vergeblich sind. Wenn der Stickstoff bei Rothglühhitze zersetzt würde, welche Mittel ständen uns zu Gebot, von diesem Radical, wenn einmal isolirt, wieder Verbindungen herzustellen? Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, die Glieder der Reihe zwischen dem Kakodyl und dem Aethyl zu vervollständigen, und studirte seither die Eigenschaften eines organo-metallischen Radicals, welches seine Stellung etwa in der Mitte derselben einnehmen wird, indem es zwar mit einigen der Metalloïde directe Verbindungen eingeht, aber mit ungleich geringerer Affinität als das Kakodyl oder das Zinkmethyl.

Der zweite Einwurf Hofmann's gegen die Formeln der Radicale gründet sich auf die Verschiedenheit ihrer Dampfvolumina von denjenigen aller übrigen bekannten Kohlenwasserstoffe. Es war mir unmöglich, bei der Erwägung dieses Einwurfs die

eigentliche Geltung desselben herauszufinden, oder in dieser Verschiedenheit der Dampfvolume auch nur irgend etwas anders als einen Beweis zu sehen, dafs die fraglichen Körper wirklich die Radicale seyn müssen; denn hätten ihre Dampfvolume denen der übrigen Kohlenwasserstoffe entsprochen, so würde dieses meiner Ansicht nach ein schlagendes Zeugnifs abgegeben haben, dafs sie keine Radicale seyen. Um hier die Analogie zu finden, müssen wir wieder zu dem einfachen Radical Wasserstoff zurückkehren, welches eine so grofse Aehnlichkeit mit diesen organischen Körpern hat, und dessen Atom in vollkommener Uebereinstimmung mit denselben durch 2 Volume repräsentirt wird. Die Wirkung des Chlors auf alle übrigen Kohlenwasserstoffe zeigt uns, dafs sie ein Atom Wasserstoff in Verbindung mit einer andern Gruppe enthalten, und dafs defshalb ihre einzelnen Atome, wie bei dem Aethyl-, Methyl- und Amylwasserstoff, durch 4 Volume Dampf repräsentirt werden, und es können diese Kohlenwasserstoffe unmöglich als Analogieen zur Controle der Formeln der Radicale selbst gebraucht werden, mit denen die Glieder der Reihen $C_n H_n$ und $C_n H_{n-6}$ ihrem Charakter und Verhalten nach aufser aller Beziehung stehen.

Der dritte Punkt ist derjenige, welcher scheinbar das gröfste Gewicht hat, und welchem auch Hofmann am meisten Geltung beizulegen scheint: dafs nämlich die Siedepunkte der fraglichen Verbindungen für die Verdoppelung ihrer Formeln sprechen. Das schöne und bedeutungsvolle Gesetz von Kopp darf nur mit grofser Vorsicht zur Controle der Formeln einer vollständig neuen Klasse von Körpern angewandt werden; denn obgleich wir mit demselben auf das Sicherste die Siedepunkte der Glieder derjenigen Klassen von Verbindungen, auf welche es gegründet ist, vorhersagen können, so hat es doch die Vergröfserung der Menge von bekannten organischen Körpern aufser Zweifel gestellt, dafs die Differenz von 18 oder 19° C. für jedes Zufügen oder Wegnehmen der Elemente $C_2 H_2$

keineswegs bestehen bleibt, wenn wir andere Klassen von Verbindungen betrachten. Man konnte diefs der Natur der Sache nach erwarten, wenn man die Wirkung, welche eine Verschiedenheit der specifischen und latenten Wärme der verschiedenen Atome auf die Wärmeeigenschaften der Verbindung haben mufs, in Betracht zog; es wäre z. B. nicht anzunehmen, dafs der Siedepunkt des Wassers durch Hinzufügung von C_2 H_2 um eben so viel steigen würde, wie derjenige anderer Körper von viel geringerer specifischer und latenter Wärme. Wir halten also fest, dafs der Unterschied im Siedepunkte, welcher durch Zutreten der Elemente C_2 H_2 hervorgebracht wird, vollkommen abhängig ist von dem Charakter der Gruppen, welchen dieser Zuwachs gegeben wird. Bei den Alkoholen und den Säuren C_n H_n O_4 schwankt die Erhöhung des Siedepunktes, wenn die Elemente $C_2 H_2$ zugefügt werden, jedesmal zwischen 16 und 21° C., sie beträgt also im Mittel 18°,5 C.; und auf diese Reihen von Körpern, welche neben den Elementen des Wassers zwei Radicale, nämlich Aethyl, Methyl etc. und Sauerstoff enthalten, war Kopp's Gesetz gegründet. Wenn wir indessen Körper von einfacherer Constitution betrachten, welche zwei Radicale ohne die Elemente des Wassers enthalten, so finden wir die durch Hinzufügen von C_2 H_2 hervorgebrachte Erhöhung des Siedepunktes von der genannten Zahl sehr abweichend. So beträgt erstlich die Differenz zwischen dem Aethyl- und dem Methyloxyd wenigstens 51° C., denn das erstere siedet nach Gay-Lussac und Dumas bei 35,5° C. und das Methyloxyd wird bei — 16° C. noch nicht condensirt. Das Jodäthyl und das Jodmethyl differiren um circa 30° C. und die Chloride des Aethyls und Amyls um 91° C., was einem Unterschied von je 30° für Gruppe um C_2 H_2 entspricht; die Differenz bei dem Chloräthyl und Chlormethyl ist wenigstens ebenso grofs, da der Siedepunkt des ersteren bei 11° C. liegt, und das letztere bei — 18° C. noch Gasform behält. Ebenso differiren die Sulphide dieser Körper für den jedes-

maligen Zuwachs von C_2 H_2 um 34—47° C. Diese Thatsachen lassen leicht erkennen, dafs der durch Hinzufügung oder Wegnahme der Elemente C_2 H_2 erwachsende Unterschied in den Siedepunkten um ein Bedeutendes zunimmt, wenn die Complexität der Verbindungen abnimmt. Wir können daher mit Grund erwarten, dafs die Radicale selbst, welche immer nur eine aus zwei Elementen bestehende Gruppe bilden, eine noch viel gröfsere Differenz zeigen werden, wie es denn in der That auch der Fall ist; Amyl und Valyl differiren um 47° C., und Aethyl und Methyl wahrscheinlich um noch viel mehr.

Obgleich ich aus dem Verhalten der Kohlenwasserstoffe C_n H_n nicht gerne Analogieen herleiten möchte, da sie mit den streitigen Gruppen in durchaus keiner Beziehung stehen, so kann ich doch nicht umhin, da ihre Dampfvolume als ein Grund für die Verdoppelung der Formeln der Radicale angeführt wurden, ihre Siedepunkte ebenfalls zur Sprache zu bringen. Die Formeln dieser Kohlenwasserstoffe sind bereits einmal verdoppelt worden und es ist defshalb nicht wahrscheinlich, dafs dieses wegen Siedepunktsverhältnissen noch einmal geschehen sollte. Man hat die Siedetemperatur von zweien dieser Körper, des Butyrens und des Valerens, ziemlich genau bestimmt; das erste siedet nach Faraday bei — 17,8° und das Valeren nach Balard bei 39° C. und nach einer Bestimmung von mir bei 35° C.; da indessen Balard's Amylen mit kleinen Mengen eines Körpers von höherem Siedepunkte vermischt war, und da das aus Jodamyl mit Zink dargestellte Valeren eine Verbindung von niedrigerer Siedetemperatur enthielt, so kann man wohl das Mittel, 37° C., als die richtige Zahl annehmen. Wir haben in dem Valeren und Butyren zwei homologe Körper, welche nur um die Elemente C_2 H_2 differiren, und welche in ihrer Zusammensetzung den Radicalen Amyl und Valyl so nahe kommen, als es bei Gliedern verschiedener Familien nur der Fall seyn kann, denn sie enthalten nur je Ein Aequivalent Wasserstoff weniger als die

beiden zuletzt genannten Körper. Dennoch sehen wir nun zwischen ihren Siedepunkten einen Unterschied von 54,8° C., welcher es nöthig machen würde, ihre Formeln abermals mit 3 zu multipliciren, um sie dem von Kopp gefundenen Gesetze anzupassen.

		Siedepunkt	Differenz
Amyl	(C_{10} H_{11}) . .	155° C.	47° C.
Valyl	(C_8 H_9) . .	108° „	
Valeren	(C_{10} H_{10}) . .	37° „	54,8° „
Butyren	(C_8 H_8) . .	17,8° „	

Die Siedepunkte der Radicale scheinen demnach durchaus keinen Grund für die Verdoppelung ihrer Formeln abgeben zu können, sondern dieselben liefern im Gegentheil, wenn man sie mit den Siedepunkten der von den Radicalen abgeleiteten Verbindungen zusammenhält, einen Beweis mehr für die Richtigkeit der von uns aufgestellten Formeln.

Wenige Worte werden hinreichen, um den vierten, von Hofmann auf einen Versuch gegründeten Einwurf zu beseitigen. Er versuchte nämlich durch Ueberleiten von salzsaurem Gas über metallisches Zink, bei erhöhter Temperatur, die Verbindung Zn H, Zinkwasserstoff, darzustellen, welches aber nicht gelang. Die Bildung von Zinkwasserstoff unter diesen Umständen würde die Analogie zwischen der Zersetzung der Salzsäure und der des Jodmethyls vollständig gemacht haben. Da aber Zink, selbst bei hoher Temperatur, von trocknem Salzsäuregas nur sehr langsam angegriffen wird *), so ist immer saures Gas im Ueberschufs vorhanden und es konnte daher auch kein anderes als das erhaltene Resultat vorausgesetzt werden, ebensowenig, als man erwarten kann, Kalium in einem Strom von heifser gasförmiger Salzsäure unangegriffen zu erhalten; denn die Reihe von Körpern, zu welcher Zinkmethyl,

*) Diese Annalen Bd. LXXIV, S. 64.

Zinkäthyl und Zinkamyl gehören, nimmt in demselben Maße an Energie der Verwandtschaft zu, in welchem das Atomgewicht der Glieder abnimmt; wir möchten daher vermuthen, den Zinkwasserstoff, wenn ein solcher Körper existirte, mit viel energischeren Reactionen ausgestattet zu finden, als das Zinkmethyl. Dieses letztere nun wird durch Salzsäuregas augenblicklich mit Explosion zersetzt, und Zinkwasserstoff würde daher mit seiner viel stärkeren Verwandtschaft nicht einen Augenblick in einem Strome dieses Gases existiren, oder, mit andern Worten, es würde darin gar nicht gebildet werden können. Die Einwirkung des Jodmethyls auf Zinkmethyl geht indessen selbst bei erhöhter Temperatur sehr langsam von Statten, und diesem Umstande verdanken wir die Gegenwart dieses Körpers unter den Zersetzungsproducten des Jodmethyls durch Zink. Wenn die Verbindung Zinkwasserstoff jemals dargestellt werden wird, so wird dieses nur geschehen können, indem man den Wasserstoff aus irgend einer fast neutralen Verbindung entwickelt und im Entstehungszustand mit Zink in Berührung bringt.

Was den fünften Einwurf betrifft, dafs die Formeln dieser Körper verdoppelt werden müfsten, um das Mifsverhältnifs zwischen den Siedepuncten des Valerens, Amylwasserstoffs und Amyls auszugleichen, so legt Hofmann selbst weniger Gewicht auf denselben, weil die verschiedenen Dampfvolume jener Verbindungen einen sicheren Vergleich ausschliefsen. Ich will in Bezug auf diesen Punkt nur erinnern, dafs die Aufnahme eines Atoms Wasserstoff *mit Verdoppelung* des Volums und die Aufnahme eines solchen bei *gleichbleibendem* Volume sehr verschiedene Umstände sind, aus denen wir natürlich auch sehr abweichende Resultate für die Siedepunkte der unter denselben entstandenen Verbindungen erwarten dürfen. Wenn sich demnach 2 Vol. Amyldampf mit 2 Vol. Wasserstoff zu 4 Vol. Amylwasserstoff vereinigen und es findet zu gleicher Zeit eine Erniedrigung des Siedepunkts von 155 auf 30° C., also um 125° C.,

Statt, so kann uns dieses nicht aufserordentlich erscheinen, es müfste denn vorher gezeigt werden, dafs der Siedepunkt des Wasserstoffs *nicht* 125° C. unter dem des Amylwasserstoffs stehe, denn wir sind a priori anzunehmen berechtigt, dafs die Siedetemperatur eines auf diese Weise gebildeten Körpers das Mittel aus den Siedetemperaturen der ihn constituirenden betragen werde. Wenn auf der andern Seite 4 Vol. Valerendampf sich mit 2 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Amyldampf vereinigen, so sind die 4 Vol. Valeren gleichsam von den zwei Volumen Wasserstoff als absorbirt zu betrachten, oder mit andern Worten, die 6 Volume sind auf 2 condensirt worden, und die Folge davon ist, dafs der Siedepunkt um 118° C. steigt.

Ich habe es somit versucht, Hofmann's Einwürfe gegen die von Kolbe und mir für jene Gruppen, die wir isolirt als Repräsentanten des Wasserstoffs betrachteten und denen wir in ihren Verbindungen dieselbe Rolle wie dem Wasserstoff in den entsprechenden Verbindungen desselben zutheilten, aufgestellten Formeln, nach einander zu widerlegen. Dafs diese Körper nicht, wie Laurent und Gerhardt annehmen, zu der Familie des Sumpfgases gehören, scheint mir durch die Wirkung des Chlors auf Methyl hinreichend bewiesen, während die Entstehungsweise der Hydride dieser Gruppen und die Wirkung des Chlors auf dieselben deutlich zeigen, dafs eben diese Hydride die sogenannte Sumpfgas-Familie bilden. Wir würden daher durch die Verdoppelung der bestrittenen Formeln nicht den geringsten Vortheil erreichen, sondern im Gegentheil müfsten wir dann entweder eine *dritte* Klasse isomerer Verbindungen von unbestimmter Constitution aufstellen, oder unsere gegenwärtige Formel für den Wasserstoff verdoppeln und die einfachste isolirbare Form dieses Elements mit H + H bezeichnen. Wir würden dann haben :

$$H + H = \text{Wasserstoffhydrid}$$
$$C_2 H_3 + C_2 H_3 = \text{Methylmethid}$$
$$C_4 H_5 + C_4 H_5 = \text{Aethyläthid}$$
etc. etc.

Oder wenn wir die Bezeichnungsweise von Laurent und Gerhardt adoptiren wollten :

$$H \; H = \text{Wasserstoffhydrid}$$
$$C \; H_3 \; C \; H_3 = \text{Methylmethid}$$
$$C_2 H_5 \; C_2 H_5 = \text{Aethyläthid}$$
etc. etc.,

woraus gleichfalls ersichtlich wird, dafs die Ansichten dieser Chemiker hinsichtlich des Aethyls, Methyls etc. von den durch Kolbe und mich ausgesprochenen nicht weiter differiren, als sie es hinsichtlich des Wasserstoffs thuen.

Analyse der anorganischen Bestandtheile des Blutes und Fleisches vom Ochsen;

von Dr. C. Stölzel.

Leider waren die Resultate, die bei den Aschenanalysen verschiedene Analytiker auf verschiedenen Wegen erhielten, bisher selten von solcher Uebereinstimmung, dafs man daraus sichere Schlüsse zu ziehen im Stande gewesen wäre. Die Wichtigkeit der anorganischen Bestandtheile im thierischen und pflanzlichen Organismus ist aber so allgemein anerkannt, dafs man die Untersuchungen darüber so lange wird anstellen und wiederholen müssen, bis ihre Resultate über jeden Zweifel erhaben sind.

Ich habe das Blut und Fleisch vom Ochsen in Beziehung der Aschenbestandtheile der Analyse unterworfen, und zwar

wählte ich beides von ein und demselben Thiere. — Die Untersuchung wurde von mir im Laboratorium des Hrn. Prof. Liebig ausgeführt.

I. Ochsenblutasche.

Zwei Pfund frisch gelassenes Blut wurden mit allem darin enthaltenen Fibrin, so wie es aus dem Thiere kommt, coagulirt und die fest gewordene Masse in wohl bedeckten Porcellanschalen über freiem Feuer so lange erhitzt, bis keine brenzlichen Producte mehr entwichen. Die fest gewordene, leicht zerreibliche Kohle unterwarf man dann der Einäscherung in der Muffel. Die Vorsichtsmafsregeln, welche man dabei zu beobachten hat, so wie die Einrichtung der Muffel selbst hat Herr Strecker früher beschrieben *).

Die Menge der erhaltenen Asche betrug etwa 0,7 pC. vom frischen Blute.

Die Asche des Ochsenblutes enthielt folgende Bestandtheile: Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, die fixen Alkalien und einen in starker Salzsäure nicht löslichen Rückstand von Kohle und etwas Sand. Dieselben wurden in 3 Portionen bestimmt, und zwar in der ersten: Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und der Rückstand von Kohle und Sand; in der zweiten: Kohlensäure und Chlor; in der dritten: Schwefelsäure und die Alkalien.

a) *Bestimmung von Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kohle und Sand.*

Um vor Allem ein constantes Gewicht zu erhalten, wurde die Asche hier, wie auch bei allen späteren Bestimmungen, mit *festem* kohlensaurem Ammoniak versetzt und gelinde im Platin-

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 39.

tiegel erhitzt. Sie wurde hierauf mit starker Salzsäure gekocht, bis wiederholte Behandlung mit derselben nichts mehr auszog, und der unlösliche, aus Kohle und etwas Sand bestehende Rückstand auf ein gewogenes Filtrum gebracht.

Aus der salzsauren Lösung schied ich zunächst durch Eindampfen im Wasserbade und gelindes Erhitzen die Kieselsäure ab. Das Filtrat versetzte ich mit Ammoniak, bis ein kleiner Niederschlag entstand, und fällte durch Kochen mit neutralem essigsauren Natron die Phosphorsäure und das im Blute gegen letztere im Ueberschufs vorhandene Eisenoxyd heraus, deren weitere Trennung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali bewirkt wurde.

Der Kalk wurde aus dem essigsauren Filtrat mit Oxalsäure unter Erwärmung gefällt. Diese Fällung aus essigsaurer Lösung ist, wie ich mich überzeugte, ganz vollständig. Die Magnesia wurde wie gewöhnlich als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

b) *Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien.*

Die Schwefelsäure wurde mittelst Chlorbarium aus der salzsauren Lösung als schwefelsaurer Baryt gefällt. Nachdem das Filtrat zur Entfernung der freien Salzsäure und Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft war, wurde es in wenig Wasser gelöst und mit Barythydrat versetzt. Magnesia, Phosphorsäure und Eisenoxyd wurden hierdurch gefällt; der im Filtrat zum Theil gelöst bleibende Kalk, sowie der überschüssig zugesetzte Aetzbaryt, wurden mittelst kohlensauren Ammoniaks entfernt. Das eingedampfte Filtrat lieferte beim Glühen die Alkalien in der Form von Chlormetallen.

c) *Bestimmung der Kohlensäure und des Chlors.*

Die Kohlensäure wurde als solche durch den Verlust bestimmt. Dieselbe Quantität Asche diente zur Bestimmung des Chlors mittelst salpetersauren Silberoxyds.

Auf dem angedeuteten Wege ergaben sich folgende Zahlen:

	Directes Ergebnifs der Analyse *)	Nach Abzug von Kohle und Sand
CO_2	1,60	1,99
SiO_3	2,26	2,81
SO_3	4,14	5,16
PO_5	4,54	5,66
$Fe_2 O_3$	8,49	10,58
CaO	1,25	1,56
MgO	0,82	1,02
{ Cl	24,93	31,06
{ Na	16,16	20,13
NaO	9,96	12,41
KO	6,12	7,62
Kohle mit etwas Sand	20,19	
	100,46	100,00.

Bei der Einäscherung des Blutes hat man einen Verlust an Schwefelsäure und Phosphorsäure nicht zu fürchten, worauf Erdmann zuerst aufmerksam machte, indem im Blute die Menge der vorhandenen anorganischen Basen hinreicht, um mit den vorhandenen Säuren neutrale Salze zu bilden. Es erhellt diefs schon aus dem Umstande, dafs man durch die Einäscherung eine mit Säuren aufbrausende Masse bekommt. Ein Zusatz von Basis, wie er für den erwähnten Fall von Wackenroder empfohlen wurde, ist hier also überflüssig. Bei einer mit Baryt einge-

*) Es wurden gefunden :
a) Mit 1,3524 Grm. Asche :
0,0306 Grm. SiO_3, 0,1762 PO_5, $Fe_2 O_3$, 0,1148 $Fe_2 O_3$, 0,0302 CaO CO_2, 0,0304 2 MgO, PO_5 und 0,2730 Kohle mit Sand.
b) Mit 1,1736 Grm. Asche :
0,1412 Grm. BaO, SO_3, 0,8164 Ka Cl + Na Cl und 0,3720 Ka Cl + Pt Cl_2.
c) Mit 0,9734 Grm. :
0,0156 Grm. CO_2 und 0,9816 Ag Cl.

äscherten Menge Blutkohle erhielt ich defshalb nahezu denselben procentischen Gehalt von Phosphorsäure und Schwefelsäure wie oben, nämlich 5,93 und 4,65 pC.

II. Ochsenfleischasche.

Die Verkohlung und Einäscherung des Ochsenfleisches wurde im Wesentlichen in derselben Weise vorgenommen, wie beim Blute, nur mit dem Unterschiede, dafs der Kohle vor der Einäscherung in der Muffel eine der in ihr enthaltenen Aschenmenge nahe gleiche Menge festes Barythydrat zugesetzt wurde. Die Einäscherung wird durch den Barytzusatz sehr befördert, so dafs es mir gelungen ist, nach 8 Stunden eine lockere, von Kohle ganz freie Asche zu erhalten.

Die so bereitete Fleischasche enthielt: Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Eisenoxyd, Magnesia, Kalk, Baryt, Kali.

Diese Bestandtheile wurden auch hier, nach sorgfältiger Mischung der Asche, in drei verschiedenen Portionen bestimmt, und zwar in der einen Kohlensäure und Chlor, in der zweiten die Alkalien und in der dritten alle übrigen Bestandtheile.

Die Methode der Analyse war im Wesentlichen dieselbe, wie bei der Blutasche. Durch oft wiederholtes Auskochen mit starker Salzsäure wurden sämmtliche in Säuren lösliche Bestandtheile vom unlöslichen schwefelsauren Baryt und Sand getrennt.

Den Rückstand schmolz ich in einem Platintiegel mit kohlensaurem Natronkali, und trennte durch Auskochen mit Wasser das gebildete schwefelsaure Alkalisalz vom unlöslichen Sand und kohlensauren Baryt. Letzteres Gemisch wurde mit Salzsäure behandelt und der Sand und Baryt jeder für sich bestimmt. Die in Lösung gegangene Kieselsäure wurde aus dem Verlust berechnet.

Die Trennung des Eisenoxyds und der Phosphorsäure, dessen Verhältnifs bei der Fleischasche so ist, dafs Phosphorsäure im

Ueberschufs vorhanden ist, geschah mittelst Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung.

Natrium war in der Fleischasche nicht vorhanden. Die Gesammtmenge der Alkalien betrug von 1,37 Grm. Asche 0,467 Grm. Die Bestimmung mittelst Platinchlorid lieferte 1,521 Grm. Kaliumplatinchlorid, was 0,465 Grm. Chlorkalium entspricht.

	Directes Ergebnifs der Analyse	Nach Abzug von Kohle und Sand
CO_2	4,07	8,02
SiO_3	1,05	2,07
SO_3	1,71	3,37
PO_5	2,90 14,55	34,36
Fe_2O_3	0,50	0,98
CaO	0,88	1,73
BaO	43,88 3,26	» »
MgO	1,68	3,31
Cl	2,47	4,86
Ka	2,72	5,36
KaO	18,25	35,94
Sand	1,34	»
	99,26	100,00.

Ueber das Aequivalentgewicht des Wolframs.

(Aus einem Briefe von **Marchand** an **Wöhler**, April 1850).

Nachdem durch Svanberg und Struve das Aequivalent des Molybdäns mit Wahrscheinlichkeit auf 575,8 festgesetzt worden war, glaubte ich, dafs vielleicht auch das Wolfram-Aequivalent eine Erniedrigung werde erleiden müssen, indem die

Aehnlichkeit beider Metalle auf eine Relation in den Aequivalenten hinzudeuten schien. Mein Assistent, Hr. Schneider, hat sich der Untersuchung über diesen Gegenstand mit grofsem Fleifse gewidmet, hat eine sorgfältige Arbeit über die Zusammensetzung des Wolfram-Minerals ausgeführt und zugleich das Aequivalent des Metalls zu bestimmen gesucht. Dafs der Wolfram aus RO, WO^3 bestehe, ergab sich hierbei mit gröfster Wahrscheinlichkeit. Zur Darstellung der Säure, die sehr schwierig frei von allen fremden Stoffen zu erhalten ist, wurden nur flüchtige Reagentien (Säuren, Ammoniak und Schwefelammonium) angewendet, fixe Alkalien aber sorgfältig vermieden. Hr. Schneider hat eine Anzahl von Reductionsversuchen mit der Säure in Wasserstoffgas zu Metall und eben so viel Oxydationsversuche mit dem Metall zu Säure ausgeführt.

Ich mufs hierbei bemerken, dafs die in Ihrer letzten Abhandlung über Amidverbindungen des Wolframs vorkommende Angabe, die Wolframsäure werde durch Wasserstoffgas nur zu Oxyd reducirt, nicht völlig richtig ist. Die Reduction geschieht wirklich, wie Berzelius angiebt, bis zu Metall, wenn die Temperatur gehörig hoch und anhaltend ist. Auch hat er ja auf diese Weise die Zusammensetzung der Wolframsäure und das Aequivalent des Wolframs bestimmt. Freilich fand er schon bei der von ihm angewandten kleinen Menge (899 Thln., wahrscheinlich Milligrammen) Schwierigkeiten, und eine 10fach gröfsere Menge kann man über Spiritusfeuer nicht zwingen, auch wenn man das Glühen 16 Stunden lang fortsetzt *).

---

*) Ich bekenne es gern, dafs es voreilig von mir war, auf den Grund einer einzigen abweichenden Beobachtung die Richtigkeit einer früheren Angabe zu bezweifeln. Es hängt also von ungleichen bestimmten Temperaturen ab, dafs die Wolframsäure durch Wasserstoffgas zu blauem oder zu braunem Oxyd oder zu Metall reducirt werde. Bei dem von mir angestellten Versuch, wobei ich die Absicht hatte, Metall zu erhalten, wurden zwischen 20 und 30 Gram-

Da die zur völligen Reduction erforderliche Hitze so hoch seyn mufs, dafs die besten böhmischen Röhren selbst in einer schützenden Blechhülle zusammensinken und dabei auch einen kleinen Gewichtsverlust erleiden, so fielen die von Hrn. Schneider erhaltenen Resultate nicht so scharf aus, wie die von den Oxydationsversuchen. In 8 Versuchen fand Hr. S. ganz nahe die Zahl 1150 für das Aequivalent des Wolframs, also nahe doppelt so grofs, wie das des Molybdäns. Ich selbst habe 4 Versuche gemacht, 2 mit der Reduction, 2 mit der Oxydation. Jedesmal wurden ungefähr 8 Grm. Säure und ungefähr 6 Grm. Metall angewendet. Bei den Reductionsversuchen verloren 100 Thle. Säure das eine Mal 20,693 Thle. Sauerstoff, das zweite Mal 20,698.

Bei der Oxydation nahmen 100 Thle. Metall 26,07 und 26,02 Sauerstoff auf. Daraus ergeben sich die Aequivalente :

1)	1149,5
2)	1149,4
3)	1150,7
4)	1152,9
Mittel	1150,6.

Ich glaube demnach, dafs das Aequivalent des Wolframs mit ziemlicher Sicherheit zu 1150 angenommen werden kann.

Wir fügen dem Vorhergehenden aus den inzwischen von Schneider veröffentlichten Versuchen *) die folgenden analytischen Resultate hinzu :

---

men Wolframsäure angewendet, die sich in einem engen, an dem einen Ende verschlossenen, in der Mitte aber mit einer länglichen Oeffnung versehenen Porcellanrohr befand. Dieses lag in dem weiteren, längeren Porcellanrohr, durch welches bei voller Glühhitze so lange Wasserstoffgas hindurchgeleitet wurde, als noch Wasserbildung bemerkt werden konnte. Das so erhaltene, schön braune Oxyd enthielt kein freies Metall, wie auch aus der Gewichtszunahme hervorging, die es beim Verbrennen zu Säure zeigte. *W.*

*) Journal für pract. Chemie L, 152.

Schneider nahm zu seinen Versuchen wechselnde Mengen Substanz, 1,77 bis 6,3 Grm.

In den Reductionsversuchen wurde erhalten :

I.	Von	100	Theilen	Wolframsäure	79,336	Thle.	Wolfram.
II.	„	100	„	„	79,254	„	„
III.	„	100	„	„	79,312	„	„
IV.	„	100	„	„	79,326	„	„
V.	„	100	„	„	79,350	„	„
				Mittel	79,316	„	„

Hieraus berechnet sich das Aequivalent des Wolframs zu 1150,39.

Die Oxydationsversuche ergaben :

I.	In	100	Theilen	Wolframsäure	79,329	Wolfram.
II.	„	100	„	„	79,324	„
III.	„	100	„	„	79,328	„
				Mittel	79,327	„

Hieraus ergiebt sich das Aequivalent des Wolframs zu 1151,17.

Das Mittel aus den Resultaten der Reductions- und Oxydationsversuche ist 1150,78.

D. R.

Ausgegeben den 1. Februar 1851.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVII. Bandes drittes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der isomeren Säuren;

von Prof. *J. Gottlieb.*

I.

Ueber das Aequivalent der Citraconsäure und Itaconsäure und eine neue mit denselben isomere Säure und deren Anilide.

Die isomeren organischen Säuren bieten dem Chemiker noch viele unerklärte Verhältnisse dar. Die ausführlichere Untersuchung einer Reihe derselben schien mir defshalb an der Zeit. Ich wählte die Citracon- und Itaconsäure, beide, wie bekannt, unter den Destillationsproducten der Citronensäure vorfindlich, zum Gegenstande meiner Arbeit, von welcher in Folgendem jener Theil gegeben werden soll, der sich hauptsächlich mit der Feststellung des Aequivalentes dieser Substanzen und der Beschreibung einer neuen mit denselben isomeren Säure beschäftigt. Die wichtigeren Verbindungen der genannten Säuren sind durch Baup*), Robiquet**) und Crasso***) einer sorg-

*) Diese Annalen Bd. XIX, S. 29.

**) Ebendaselbst Bd. XXV, S. 146.

***) Ebendas. Bd. XXXIV, S. 53.

fältigen Untersuchung unterzogen worden. Es hat sich namentlich in Folge der umfassenden Versuche Crasso's über die Salze dieser Säuren bei den Chemikern ziemlich allgemein die Ansicht eingebürgert, dafs die Itaconsäure einbasisch, die Citraconsäure dagegen zweibasisch sey, ohne dafs Crasso selbst diese Meinung ausgesprochen hätte. Das Verhalten der in dieser Hinsicht so characteristischen Silbersalze der beiden Säuren wurde aber bisher nicht in Betrachtung gezogen; es schien mir vor Allem nothwendig, diefs nachzutragen.

Wird die Bereitung des neutralen citraconsauren Silberoxyds in der Weise vorgenommen, dafs man die Säure mit Ammoniak neutralisirt und der Lösung salpetersaures Silberoxyd zusetzt, so erhält man einen, von Crasso bereits als neutrales Silbersalz beschriebenen, flockig-krystallinischen Niederschlag, der in heifsem Wasser gelöst beim Erkalten sich grofsentheils in feinen farblosen Nadeln ausscheidet. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lieferte beim Abdampfen nach kurzer Zeit etwas gröfsere Krystallnadeln, von denen, bei 100° getrocknet, 0,242 Grm. 0,150 Grm. Silber hinterliefsen, was auf 100 Theile 61,98 Theilen entspricht. Die Formel $C_5\ H_2\ O_3$, AgO verlangt 62,79 Procente Silber. Die untersuchten Nadeln waren somit neutrales Salz, mit nur geringen Mengen eines sauren Salzes verunreinigt. Die Mutterlauge, der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzte nun kurze, glänzende, in Gruppen vereinigte Krystalle ab, die sich schon durch ihr Ansehen bedeutend von dem eben erwähnten unterschieden. Diese bei 100° getrocknet gaben auf 0,1735 Grm. 0,080 Grm. Silber oder 46,10 Procente und waren folglich fast reines saures Salz, dessen Formel $C_{10}\ H_5\ O_7$, AgO, 45,57 Procente Silber voraussetzt. Der Umstand, dafs mit Ammoniak gesättigte Lösungen des Citraconsäurehydrats beim Verdampfen Ammoniak abgeben und, wie Crasso zeigte, das saure Salz liefern, erklärt die Bildung des sauren Silbersalzes hinreichend. Ich stellte dasselbe nun direct dar,

indem ich neutrales Silbersalz in wässeriger Citraconsäure löste, was bei schwachem Erwärmen sehr leicht vor sich geht, und die Flüssigkeit allmälig verdampfen liefs. Die Krystalle, welche ich dadurch erhielt, waren in büschelförmigen Gruppen vereinigt, ziemlich grofs, im Wasser viel leichter löslich, als das neutrale Salz, und enthielten kein Krystallwasser.

Die Analyse derselben führte zu folgenden Resultaten:

0,351 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,323 Grm. Kohlensäure und 0,0765 Grm. Wasser.

0,253 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1155 Grm. Silber.

Daraus ergiebt sich folgende Formel und procentische Zusammensetzung:

	Aequivalente	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	10	60	25,31	25,10
Wasserstoff	5	5	2,12	2,42
Sauerstoff	8	64	27,00	26,83
Silber	1	108	45,57	45,65
Saures citraconsaures Silberoxyd		237	100,00	100,00.

Durch die Existenz dieses sauren Salzes erhält die Meinung, dafs die Citraconsäure als eine zweibasische betrachtet werden müsse, eine unzweifelhafte Stütze, welche noch durch das saure Bleioxydsalz verstärkt wird, das, in ähnlicher Weise wie das Silberoxydsalz dargestellt, beim langsamen Verdampfen der Lösung in schönen lockern, silberglänzenden Krystalldrusen erhalten wurde. Bei 100° getrocknet gaben 0,3395 Grm. dieses Salzes 0,109 Blei uud 0,045 Grm. Bleioxyd. Diefs entspricht 47,83 Procenten Bleioxyd, während die Formel $C_{10} H_5 O_7$, PbO, 48,04 Procente Bleioxyd verlangt *).

In derselben Richtung mit Itaconsäure angestellte Versuche führten zu einem entgegengesetzten Resultat.

*) Eine vollständige Analyse dieses Salzes theilt Dumas mit. Diese Annalen Bd. VIII.

Wird das bekanntlich in Wasser fast unlösliche itaconsaure Silberoxyd mit einer wässerigen Lösung von Itaconsäurehydrat längere Zeit gekocht, so nimmt die Menge des Salzes kaum bemerklich ab. Der Rückstand, mit Wasser gewaschen, erwies sich als unverändertes neutrales Salz, denn bei 100° getrocknet hinterliefsen 1,146 Grm. 0,717 Grm. oder 62,56 Procente Silber. Die berechnete Menge beträgt im neutralen Salze 62,79 pC.

Aus der von dem neutralen Salze abfiltrirten Flüssigkeit schieden sich später kleine glänzende Krystalle ab. Von diesen gaben 0,482 Grm. 0,1338 Grm. Silber, das sind 27,75 Procente, das saure Salz setzt aber 45,57 Procente voraus. Es waren also diese Krystalle ein Gemenge von neutralem Salze und Säurehydrat.

Dasselbe gilt auch von den aus der Mutterlauge des obigen Gemenges weiter erhaltenen Krystallen, welche sich von den ersteren äufserlich kaum unterschieden und von denen 0,457 Grm. nur 0,013 Grm. Silber, also 2,84 Procente hinterliefsen.

Aus diesem Verhalten geht hervor, dafs die Itaconsäure kein saures Silberoxydsalz liefern könne und dieselbe folglich unter die einbasischen Säuren einzureihen sey.

Bevor ich nun fernere Versuche anführe, welche angestellt wurden, um die beiden Säuren bezüglich ihres Aequivalentes einer weitern Prüfung zu unterwerfen, mufs ich einer dritten Säure Erwähnung thun, die ich als Zersetzungsproduct der Citraconsäure aufgefunden habe und die in ihrer procentischen Zusammensetzung mit den beiden Brenzcitronensäuren völlig übereinkommt.

Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Citraconsäurehydrat.

Das Verhalten der Salpetersäure gegenüber von Citraconsäure ist nach dem Grade ihrer Concentration ein sehr verschiedenes. Salpetersäure von 1,47 spec. Gew. mit einer gesättigten Lösung von Citraconsäure gelinde erwärmt, äufsert

eine besonders lebhafte Einwirkung, die sich zuweilen bis zu explosionsartig rascher Gasentwickelung steigert. Die dabei auftretenden Producte sind sehr mannichfaltig. Die Beschreibung derselben soll in einer späteren Abhandlung gegeben werden. Mengt man dagegen eine verdünnte Lösung von Citraconsäurehydrat mit etwa dem 6ten Theile Scheidewasser und erwärmt bis nahe zum Kochen, so tritt eine ruhige Zersetzung ein, die sich durch Entwicklung kleiner Gasbläschen kundgiebt. Wird die Erwärmung eine viertel bis halbe Stunde lang fortgesetzt und die Flüssigkeit sodann erkalten gelassen, so scheiden sich aus derselben porcellanartige Krystallmassen aus, welche die neue Säure sind. Durch Verdampfen der Mutterlauge läfst sich noch mehr davon gewinnen, wobei zuweilen beim Erwärmen die Gasentwickelung neuerdings auftritt. Aus der sauren Mutterlauge erhält man sie häufig nicht weifs, sondern in gröfseren, aber undeutlichen, durchsichtigen, nadelförmigen Krystallen, die beim Umkrystallisiren aus Wasser das weifse Aussehen wieder erhalten. Die letzten Mutterlaugen liefern endlich Oxalsäure.

Diese beiden Substanzen sind jedoch nicht das einzige Product der beschriebenen Einwirkung, es entsteht dabei immer ein löslicher, gelber, offenbar Untersalpetersäure oder Salpetersäure enthaltender saurer Körper, welcher der Säure ziemlich hartnäckig anhängt und dieselbe, so wie namentlich ihre Verbindungen mit alkalischen Basen mehr oder minder gelb färbt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Kochen mit Thierkohle kann diese Verunreinigung jedoch vollständig entfernt werden.

Die reine Säure ist ein lockeres, weifses Gewebe feiner, schwach glänzender Krystallnadeln, welches sich aus wässeriger Lösung in Drusen, die sich zu gröfseren Massen vereinigen, ausscheidet. Sie hat einen herbsauren Geschmack, ist in kaltem Wasser schwer löslich, wird aber von heifsem Wasser reichlich aufgenommen. Die Säure hat eine grofse Neigung aus der

wässerigen Lösung zu effloresciren. Von Weingeist wird sie auch gelöst. Bei 208° schmilzt sie zu einer klaren Flüssigkeit und läfst sich wenige Grade darüber unverändert sublimiren, wobei sie zuweilen in gröfseren Krystallen erhalten werden kann, als aus wässeriger Lösung. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Ihr Dampf ist stechend und reizt zum Husten. Die Lösungen derselben röthen Lackmus stark und zersetzen die kohlensauren Salze. Sie wurde behufs der Analyse bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt.

I. 0,325 Grm. gaben 0,545 Grm. Kohlensäure und 0,135 Grm. Wasser.

II. 0,424 Grm. gaben 0,7115 Grm. Kohlensäure und 0,1745 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich folgende Formel und procentische Zusammensetzung :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	5	30	46,15	45,73	45,77
Wasserstoff	3	3	4,61	4,61	4,57
Sauerstoff	4	32	49,24	49,66	49,66
Säurehydrat	1	65	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen beweisen, dafs das Säurehydrat mit dem der beiden Brenzcitronensäuren isomer sey. Die Eigenschaften desselben unterscheiden es aber streng von diesen beiden Säuren, so wie von der Lipinsäure Laurent's *), deren Hydrat bei 100° getrocknet 1 Aequivalent Wasser mehr enthält, auch aus wässeriger Lösung in Blättchen krystallisirt, was bei der fraglichen Säure nie beobachtet wurde. Sie mufs also als eine neue Säure eingeführt werden.

In Rücksicht auf ihre Entstehungsweise und Zusammensetzung schlage ich für dieselbe den Namen *Mesaconsäure* vor.

---

*) Journal für prakt. Chemie Bd. XXVII, S. 346.

Directe Versuche lehrten mich, dafs Itaconsäure, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, keine Mesaconsäure liefert.

Um vorläufig noch eine weitere Controle für ihre Zusammensetzung zu haben, stellte ich das neutrale Silbersalz derselben durch Fällen der mit Ammoniak gesättigten Säurelösung mit salpetersaurem Silberoxyd dar. Der entstandene schwere weifse Niederschlag war krystallinisch, wurde durch Licht so wie durch Erwärmen auf 100° nicht verändert und zeigte die auch beim itaconsauren Silberoxyd beobachtete Eigenschaft, sich beim Erhitzen wurmförmig auszudehnen, in hohem Grade.

Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

0,703 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,457 Grm. Kohlensäure und 0,0785 Grm. Wasser.

0,6065 Grm. hinterliefsen nach dem Glühen 0,3795 Grm. Silber.

Diese Zahlen führen zu der Formel :

$$C_5 H_2 O_3, AgO,$$

wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	5	30	17,44	17,72
Wasserstoff	2	2	1,17	1,24
Sauerstoff	4	32	18,60	18,55
Silber	1	108	62,79	62,49
Mesaconsaur. Silberoxyd	1	172	100,00	100,00.

Ich habe Herrn L. v. Pebal veranlafst, eine ausgedehntere Untersuchung der Salze der Mesaconsäure vorzunehmen. Die von ihm demnächst mitzutheilenden Resultate derselben stellen die Selbstständigkeit dieser Säure auch noch weiter fest und beweisen, dafs dieselbe zweibasisch sey, der Citraconsäure also, aus welcher sie entstanden ist, viel näher stehe, als der verwandten Itaconsäure.

So streng verschieden die äufseren Eigenschaften dieser drei Säuren und ihrer Verbindungen auch sind, so grofs ist doch ihre Neigung, unter gewissen Verhältnissen in einander überzugehen.

Robiquet hat schon die Beobachtung mitgetheilt *), dafs die Citraconsäure, längere Zeit bei 100° im Schmelzen erhalten, theilweise in Itaconsäure umgewandelt werde. Ich habe diesen Versuch einigemale wiederholt und stets von demselben Erfolge begleitet gefunden. Das Resultat ist indessen nur dann genügend deutlich, wenn man mit geringen Mengen operirt. Wird Citraconsäurehydrat auf einem Uhrschälchen mehrere Stunden hindurch im Wasserbade erwärmt, wobei es schmilzt und gleich Anfangs in Wasser und wasserfreie Säure zerfällt, so bilden sich darin kleine Kryställchen von Itaconsäurehydrat, während die Flüssigkeit sich gelb färbt. Hat man die Citraconsäure vorher in zwei Portionen getheilt, die erste davon mit Ammoniak neutralisirt und damit das Silbersalz bereitet, so krystallisirt dieses aus heifsem Wasser mit seinen bekannten Eigenschaften. Wird nun der andere Theil der Säure eine Stunde hindurch im Wasserbade schmelzend erhalten und damit wieder ein Silbersalz dargestellt, so bleibt beim Kochen mit Wasser eine sehr bemerkliche Menge von itaconsaurem Silberoxyd zurück.

Dafs die Itaconsäure bei der Destillation grofsentheils in Citraconsäure umgewandelt werde, ist bekannt. Im Folgenden soll ferner eine Umlegung der Mesaconsäure in Citraconsäure unter eigenthümlichen Verhältnissen näher beschrieben werden.

Was die Theorie der Bildung der Mesaconsäure anlangt, so läfst sich eine solche vorläufig nicht gut geben. Aus ihrer Zusammensetzung geht hervor, dafs ein grofser Theil der angewendeten Citraconsäure nicht zerstört, sondern nur umgewandelt wird. Die Mutterlauge, aus der die meiste Mesaconsäure bereits ausgeschieden wurde, liefert beim weiteren Ein-

*) Diese Annalen Bd. XXV, S. 148.

dampfen fast bis zu Ende Oxalsäure, in Lösung bleibt die früher schon erwähnte gelbe Nitrosubstanz, die ich für ein Substitutionsproduct der Citraconsäure zu halten geneigt bin, da sich beim Einleiten von Untersalpetersäure in eine concentrirte Lösung von Citraconsäure ein ganz ähnlicher Körper bildet, ohne dafs gleichzeitig Mesaconsäure auftreten würde. Diese gelbe Substanz ist sauer, ihre Menge eine sehr geringe, sie kann füglich nicht als ein wesentliches Zersetzungsproduct der Citraconsäure bei ihrer theilweisen Umbildung in Mesaconsäure bezeichnet werden. Die meiste Analogie bietet noch die Entstehungsweise der Elaidinsäure aus Oelsäure bei Einwirkung der Untersalpetersäure auf letztere dar *). Wie dort wirkt auch bei der Bildung der Mesaconsäure der eingetretene chemische Zersetzungsprocefs umsetzend auf den Rest der noch unzerstörten Substanz ein.

Die drei in den Kreis meiner Untersuchung gezogenen Säuren schienen mir geeignet, hinsichtlich ihrer Aequivalente einer weiteren Controle unterworfen zu werden, die hier vorerst kurz angedeutet werden soll.

Wenn wir die Reihen jener Säuren betrachten, welche in ihrem Verhalten gegen Ammoniak oder Anilin näher geprüft wurden, so finden wir bald, dafs diese sich in zwei Gruppen bringen lassen, wovon die eine Imide und Anile liefern kann, während die andere diese Klasse von Verbindungen nicht hervorbringt, dagegen reichlich zur Bildung von Amiden, Aniliden und Nitrilen Veranlassung giebt. Die erste dieser Gruppen ist nicht zahlreich, denn von eigentlichen Imiden (deren Charakter wohl chemische Indifferenz ist) kennen wir blofs das Succinimid, Phtalimid und Camphorimid. Das Benzimid Laurent's

*) Diese Annalen Bd. LVII, S. 56.

ist hinsichtlich seiner Entstehungsweise völlig unbekannt. Wir wissen nur, dafs es so wie die eigentlichen Imide nicht erhalten werden kann, was die Versuche Fehling's *) über die Bildung des Benzonitrils beweisen. Obigen drei Imiden entsprechen die bisher bekannt gewordenen Anile der Bernsteinsäure, Phtalsäure und Camphorsäure, denen sich das Carbanil anreiht. Die Säuren, welche diese Verbindungen bilden, sind aber entschieden zweibasisch, die drei ersteren zeigen zugleich gemeinschaftlich die Fähigkeit, als Hydrat bei höherer Temperatur in Wasser und wasserfreie Säure zu zerfallen, eine Eigenschaft, die wir bei der Citraconsäure wiederfinden, während die Kohlensäure gar kein Hydrat giebt.

Ist die Citraconsäure wirklich zweibasisch, so mufste sie ein Imid und Anil liefern, ebenso die Mesaconsäure, während die nach dem Vorhergehenden einbasische Itaconsäure kein derlei Zersetzungsproduct geben durfte. Die in Folgendem zu beschreibenden Versuche haben diese Voraussetzung gröfstentheils bestätigt und zugleich andererseits die Ansicht bekräftigt, dafs nur zweibasische Säuren Imide und Anile hervorzubringen vermögen.

Citraconimid.

Wird Citraconsäure mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt und im Wasserbade zur Trockne abgedampft, so ist der Rückstand ein Gemenge von neutralem und saurem Ammoniaksalz. Dieses ist zur Bildung des Imids allein geeignet, denn reines saures Salz, welches ich mit aller Sorgfalt dargestellt und in sehr schönen, grofsen Krystallen erhalten habe, gab mir bei der weiteren Behandlung immer eine gummiartige saure Substanz, die allerdings gröfsere Mengen des Imids enthalten mochte,

---

*) Diese Annalen Bd. XLIX, S. 92.

welche aber wegen ihrer völligen Unfähigkeit zu krystallisiren, die auch das Citraconimid characterisirt, auf keine Weise gereinigt werden konnte. Das oben erwähnte Gemenge des sauren und neutralen Salzes, in einer Retorte allmählig erhitzt, entwickelt anfangs gröfsere Mengen von ammoniakhaltigem Wasser. Sobald sich die Temperatur 180° nähert, bläht sich die gelblich gefärbte Flüssigkeit bedeutend auf. Die Wasserbildung hört auf und das Ganze erstarrt sodann zu einer blasigen bernsteingelben Masse, die sich weiter nicht stärker erhitzen läfst, ohne unter Schwärzung und Schmelzen völlig zersetzt zu werden. Diese Masse ist Citraconimid. Es hat einen muschligen Bruch, ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber von kochendem Wasser aufgenommen, wobei der Ueberschufs der angewandten Substanz zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt, während der gelöste Theil beim Erkalten unter Trübung sich in kleinen Tröpfchen absetzt, die später erstarren. Auch in Weingeist ist das Citraconimid unter ähnlichen Erscheinungen etwas löslich. Es ist zähe und läfst sich schwer pulverisiren. Das feine Pulver ist ganz weifs. In diesem Zustande ist es sehr hygroscopisch und läfst sich vom anhängenden Wasser bei 100° nicht mehr vollständig befreien. Dazu ist die Temperatur seiner Entstehung (180°) erforderlich. Das Pulver backt bei dieser Temperatur wieder zu einer durchscheinenden Masse zusammen, ein eigentliches Schmelzen ist aber nicht zu bemerken, während dieses, wie erwähnt, unter Wasser schon bei 100° eintritt. Das Citraconimid ist geruchlos. Es wurde für die Analyse, welche ich, mit einer später bemerklich zu machenden Ausnahme, bei allen noch zu beschreibenden Substanzen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausführte, bei 180° getrocknet.

0,302 Grm. gaben 0,600 Grm. Kohlensäure und 0,1268 Grm. Wasser.

0,487 Grm. gaben 0,431 Grm. Platin.

Diefs führt zu folgender Formel und procentischen Zusammensetzung :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	10	60	54,05	54,18
Wasserstoff	5	5	4,51	4,66
Sauerstoff	4	32	28,83	28,57
Stickstoff	1	14	12,61	12,59
Citraconimid	1	111	100,00	100,00.

Die Verbindung ist also unzweifelhaft das Imid der Citraconsäure, dessen Entstehung von dem beachtenswerthen Umstand abhängig ist, dafs sich ein Ueberschufs von Ammoniak im Salze dazu als nothwendig erweist.

Wird das Citraconimid mit Ammoniak gekocht, so löst es sich bald darin auf, ohne sich beim Erkalten auszuscheiden. Die Säure, welche sich dann, an Ammoniak gebunden, in der Flüssigkeit findet, ist ohne Zweifel Citraconaminsäure. Ich war nicht im Stande, dieselbe als Hydrat oder in Form von richtig zusammengesetzten Salzen auszuscheiden, indem eine völlige Umwandlung des Imids in Säure nicht vor sich zu gehen scheint, das Imid sich aber dem Hydrat wie den Salzen hartnäckig beigesellt und wegen der völligen Unkrystallisirbarkeit aller hierher gehörigen Verbindungen und des analogen Verhaltens gegen Lösungsmittel eine Trennung derselben höchst schwierig oder gänzlich unausführbar erschien. Ich begnügte mich daher mit der Kenntnifs des äufseren Verhaltens einiger Salze der Citraconaminsäure. Das Barytsalz ist in Wasser löslich und wird daraus in gelblichen Flocken durch Alkohol gefällt. Bei schwachem Erwärmen schmilzt es leicht, so lange es feucht ist. Das trockne Salz ist bei 100° unschmelzbar. Das feuchte Bleioxyd- und Silberoxydsalz haben Pflasterconsistenz und schmelzen beim Erwärmen; die trockenen Salze aber ebensowenig wie das Barytsalz. Alle drei Salze sind gelb gefärbt.

Ich bemühte mich vergebens, durch ein entsprechendes Verfahren mit itaconsaurem Ammoniak zu deutlichen Resultaten zu gelangen. Bei 170° etwa entsteht aus dem Salze eine braungelbe, in ihrem Ansehen an Caramel erinnernde Masse, von bitterlich saurem Geschmack, in Wasser leichter löslich, als das Citraconimid, mit Ammoniak ein leicht lösliches Salz bildend, in ihren Salzen und ihrer Zusammensetzung so unstät und schwankend, dafs ich dieses Feld der Beobachtung bald verliefs, um mich den viel mehr versprechenden Anilinverbindungen zuzuwenden, um so mehr, als das Verhalten letzterer Körper mir den Beweis lieferte, dafs bei der erwähnten Behandlung des itaconsauren Ammoniaks höchst wahrscheinlich auch Derivate der Citraconsäure entstehen, deren Trennung und Reindarstellung wohl unmöglich ist.

Citraconanil.

Die Neigung der Citraconsäure, das Anil zu bilden, ist ungemein grofs.

Mengt man wasserfreie Citraconsäure mit Anilin, so erwärmt sich das Gemisch bedeutend; wird die Temperatur kurze Zeit über der Lampe oder besser im Wasserbade auf der ursprünglichen Höhe erhalten, so erstarrt das Ganze bald zu einem krystallinischen Brei, der die im Ueberschufs angewandte Substanz umschliefst. Die Krystalle sind Citraconanil. Dieses bildet sich aber auch schon, wenn man eine wässerige Lösung von Citraconsäure mit Anilin versetzt, so lange dieses gelöst wird und sodann bis zum Kochen erwärmt oder im Wasserbade eindampft. Das Citraconanil scheidet sich in kleinen undeutlichen Krystallen aus. Ein Anilinsalz der Citraconsäure scheint sonach gar nicht dargestellt werden, oder vielmehr nur in kalter Lösung existiren zu können, denn die Zersetzung geht selbst unter den ungünstigsten Umständen vor sich. So, wenn saures citraconsaures Ammoniak in Wasser gelöst, mit Anilin versetzt und

gekocht wird. Alles Anilin wird dabei unter Ammoniakentwickelung in Citraconanil umgewandelt. Das Anil bildet sich, ferner auch dann, wenn man wasserfreie Citraconsäure mit einem grofsen Ueberschusse von Anilin in einer Retorte erwärmt und das Anilin abdestillirt. Der Rückstand ist Citraconanil. Zwei andere Entstehungsweisen desselben sollen später angeführt werden.

Das nach einer der mitgetheilten Methoden dargestellte Citraconanil ist jedoch immer mit geringen Mengen einer theerartigen klebrigen Masse verunreinigt, die sich aber leicht durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin sie nur wenig löslich ist, entfernen läfst. Ist die wässerige Lösung des Citraconanils völlig gesättigt, so trübt sie sich beim Erkalten und liefert, wenn die Temperatur auf etwa 40° gefallen ist, während die Flüssigkeit sich klärt, die Verbindung in Gestalt von feinen farblosen, verworrenen Nadeln, die nach dem Trocknen ein lockeres, weifses, glänzendes Gewebe von Krystallen darstellen. War die Lösung verdünnter, so erhält man das Citraconanil in deutlicheren, oft zolllangen glänzenden Nadeln. Die Krystalle sind spröde und lassen sich leicht pulvern. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. Bei 96° schmelzen sie zu einer gelblichen Flüssigkeit, dasselbe geschieht in kochendem Wasser, wobei die Tropfen zu Boden sinken. Ueber 100° erhitzt verdampft das Citraconanil leicht und kann in kleineren Quantitäten unverändert sublimirt werden, wobei es sich in farblosen Nadeln an den Wänden des Gefäfses absetzt. Geht das Verdampfen langsam vor sich, so verbreitet es einen schwachen Rosengeruch, gröfsere Mengen des Dampfes riechen scharf und reizen zum Husten. Den Rosengeruch zeigt auch die kochende wässerige Lösung, demselben ist aber dann immer ein schwacher Geruch nach Anilin beigemischt, welcher auf eine theilweise Zersetzung des Anils in Säurehydrat und Anilin hindeutet. Diese läfst sich ferner auch dadurch nachweisen, dafs die Anfangs

neutrale Flüssigkeit bald sauer wird und dann, wie ich mich durch directe Versuche überzeugte, Citraconsäure enthält. Der durch diese Zersetzung beim Reinigen des Citraconanils eintretende Verlust ist übrigens sehr unbedeutend. Citraconanil ist in Weingeist und Aether leicht löslich und bildet beim Verdampfen kürzere und deutlichere Krystalle als aus der wässerigen Lösung, die jedoch eine Bestimmung ihrer Gestalt auch nicht erlauben. Die Lösungen des Anils werden durch Chlorkalk nicht verändert. Ein Fichtenspan wird in der kochenden wässerigen Lösung braungelb, offenbar in Folge der oben erwähnten Anilinbildung. Das Citraconanil läfst sich weder mit Säuren noch mit Basen verbinden, doch löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur in englischer Schwefelsäure reichlich, wobei diese rothbraun gefärbt wird. Zusatz von Wasser bewirkt aber eine Fällung des unveränderten Citraconanils. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab Folgendes.

I. 0,3307 Grm. gaben 0,8532 Grm. Kohlensäure und 0,1457 Grm. Wasser.

II. 0,260 Grm. gaben 0,6725 Grm. Kohlensäure und 0,1155 Grm. Wasser.

III. 0,1437 Grm. gaben bei der nach Varrentrapp und Will mit der von Hofmann für Anilinverbindungen eingeführten Modification *) vorgenommenen Stickstoffbestimmung 0,078 Grm. Platin.

Diese Zahlen führen zu der Formel des Citraconanils: $C_{22}\ H_9\ N_1\ O_4$, wie folgende Vergleichung zeigt:

	Aeq.	Theorie		Versuch		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	22	132	70,58	70,36	70,54	„
Wasserstoff	9	9	4,82	4,89	4,93	„
Stickstoff	1	14	7,48	„	„	7,69
Sauerstoff	4	32	17,12	„	„	„
Citraconanil	1	187	100,00.			

*) Diese Annalen Bd. LXVI, S. 134.

Citraconanilsäure.

Diese Verbindung entsteht gleich mehreren der bisher gefundenen Anilsäuren aus Citraconanil, wenn dieses mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit kurze Zeit gekocht wird. Die Reindarstellung derselben ist aber immer mit Verlust verbunden, da die Säure beim Kochen ihrer Salze sehr leicht in Citraconsäure und Anilin zerfällt und andererseits die Aufnahme des Wassers seitens des Anils beim Kochen mit Ammoniak nur allmälig geschieht, so dafs der Augenblick, wo die gröfste Menge der Säure sich gebildet hat, schwer zu treffen, in der Lösung daher stets, wenn nicht gar zu lange gekocht wird, in wechselnder Menge Citraconsäure, Anilsäure und Anil vorfindlich sind. Es ist gut, die Flüssigkeit nur etwa eine Viertelstunde hindurch im Sieden zu erhalten, die klare Flüssigkeit erkalten zu lassen und sodann mit Essigsäure im Ueberschufs zu versetzen. Die Citraconanilsäure fällt dann als ein schwerer, weifser, krystallinischer Niederschlag heraus, der mit kaltem Wasser, worin er wenig löslich ist, gewaschen und zwischen Papier von anhängender Mutterlauge möglichst befreit wird. Aus der Mutterlauge krystallisirt nach längerem Stehen das unzersetzt gebliebene Citraconanil in langen farblosen Nadeln, ein namhafter Theil davon ist aber der ausgefällten Säure beigemengt. Diese davon durch Umkrystallisiren zu befreien, eignet sich nur ein Gemenge von etwa gleichen Theilen 80procentigem Weingeist und Aether, worin man die unreine Säure unter Erwärmen löst, wo dann beim Erkalten und Verdampfen zuerst die Säure und später diese mit Citraconanil vermischt krystallisirt. Weingeist und Aether für sich angewendet lieferten mir blofs Gemenge, und aus Wasser läfst sich die Säure nicht unverändert wiedererhalten.

Auf beschriebene Weise gereinigt, bildet die Citraconanilsäure kleine, schwere, glänzende Krystalle, deren Lösung deutlich sauer reagirt. Werden sie bis zum Schmelzen erhitzt, so

geben sie Wasser ab und sind in Citraconanil umgewandelt. Bei 100° bleibt das Hydrat jedoch unverändert, indem bei der Analyse von bei dieser Temperatur getrockneter Säure 0,3705 Grm. 0,875 Grm. Kohlensäure und 0,185 Grm. Wasser gaben.

Diese Zahlen ergeben die Formel der Citraconanilsäure, $C_{22} H_{11} N_1 O_6$, welche sich als Anil + 2 HO betrachten läfst :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	22	132	64,39	64,40
Wasserstoff	11	11	5,36	5,54
Stickstoff	1	14	6,83	„
Sauerstoff	6	48	23,42	„
Citraconanilsäurehydrat .	1	205	100,00.	

Die Citraconanilsäure ist sehr unbeständig.

Wird eine gröfsere Menge des Hydrats mit wenig Wasser übergossen, so wird kaum etwas davon gelöst; in dem zum Kochen erhitzten Gemenge verschwindet aber die Säure völlig, ohne dafs beim Erkalten sich mehr der geringste Theil derselben ausscheiden würde. Da man selbst bei einem ziemlichen Aufwande von Citraconanil nur kleine Quantitäten der Säure erhält, so konnte ich leider die dabei eintretende Umsetzung derselben nicht weiter verfolgen. Dieselbe zu untersuchen wäre wohl nicht ohne Interesse, da dieses Verhalten mit der Bildung des Anils aus der kochenden Lösung des sauren Anilinsalzes im vorläufig unerklärlichen Gegensatze steht, zumal die rasche Umbildung des Säurehydrats in Anil beim Erhitzen und die leichte Zersetzbarkeit der citraconanilsauren Salze in Anilin und citraconsaure Salze unter obigen Umständen eine Bildung des Citraconanils fast mit Gewifsheit erwarten liefsen.

Wird nämlich reines Hydrat der Citraconanilsäure mit Ammoniak sorgfältig neutralisirt und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so entsteht ein weifser Niederschlag, der sich, besonders beim Kochen mit Wasser, schwärzt. Die entstandene schön roth gefärbte Lösung setzt beim Erkalten die

bekannten Krystalle von citraconsaurem Silberoxyd ab. Reduction und rothe Färbung haben ihren Grund wohl in theilweiser Zersetzung des frei gewordenen Anilins mit Silberoxyd und vielleicht auch mit Salpetersäure.

Ich habe reines Hydrat mit Wasser unter Zusatz von kohlensaurem Baryt erwärmt. Die Kohlensäure wurde ausgetrieben, gleichzeitig trat ein schwacher Geruch nach Anilin auf und die Flüssigkeit enthielt ein Barytsalz, welches sich unter der Glocke über Schwefelsäure in undeutlichen Schüppchen allmählig absetzte. Diese waren etwas gelb gefärbt, gaben aber an Alkohol die färbende Substanz ganz ab und zeigten dann die gröfste Aehnlichkeit mit citraconsaurem Baryt. Ich habe daraus das Silbersalz mit seinen bekannten Eigenschaften dargestellt und einen Theil auf seinen Barytgehalt untersucht.

0,522 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes hinterliefsen beim Glühen 0,387 Grm. kohlensauren Baryt.

Diefs giebt für 100 Theile des Salzes an Baryt 57,58. Die Formel C_{10} H_4 O_6, 2 BaO verlangt 57,74 Procente.

Das erhaltene Salz war somit citraconsaurer Baryt.

Bei der Schwierigkeit, gröfsere Mengen der Citraconanilsäure zu erhalten, verfolgte ich diesen Gegenstand nicht weiter, mich damit begnügend, die Existenz der Citraconanilsäure selbst nachgewiesen zu haben.

Itaconanilid.

Wenn man Itaconsäurehydrat, mit einem Ueberschusse von Anilin vermischt, in einer Retorte etwas über 182° erwärmt, so destillirt neben Wasser das unzerlegt gebliebene Anilin herüber, und in der Retorte bleibt zuletzt eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten rasch krystallinisch erstarrt. Dieser Rückstand ist der Hauptmasse nach Itaconanilid.

In kochendem 80procentigem Weingeist löst es sich leicht auf und scheidet sich nach dem Erkalten in kurzer Zeit fast

vollständig wieder aus, dabei grofse Drusen von glänzenden breiten Blättchen bildend. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren kann es ganz rein und farblos erhalten werden. Die trockne Substanz ist sehr locker, schwach glänzend, anhaftend und weich. Sie ballt sich leicht. Zwischen Papier feucht gepreſst bildet das Itaconanilid eine zusammenhängende perlmutterglänzende Masse, in ihrem Ansehen sehr an aus Weingeist krystallisirte fette Säuren erinnernd. In Aether ist es leicht löslich, in kaltem Wasser dagegen fast gar nicht, in heifsem nur wenig, beim Erkalten kleine, schwach glänzende Schüppchen bildend. Es schmilzt bei 185° zu einer schwach gefärbten Flüssigkeit und erstarrt unter namhafter Volumverminderung zu drusenförmigen, mattglänzenden Krystallmassen. Es ist in kleinen Mengen unverändert sublimirbar; sein Dampf hat einen scharfen Geruch. Verdünnte wässerige Alkalien äufsern weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen eine sichtliche Wirkung auf das Itaconanilid, welches auch von verdünnten Säuren nicht verändert wird. Englische Schwefelsäure löst es unter denselben Erscheinungen wie das Citraconanil. Die Analyse dieser Substanz bietet insofern einige Schwierigkeit dar, als sie eine, bei den andern von mir untersuchten Aniliden durchaus nicht beobachtete, grofse Neigung besitzt, beim Verbrennen Stickoxydgas zu bilden. Sie wurde bei 100° getrocknet.

I. 0,4205 Grm. gaben 1,117 Grm. Kohlensäure und 0,225 Grm. Wasser.

II. 0,2437 Grm. gaben 0,6537 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

III. 0,291 Grm. gaben 0,778 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

Diese Daten führen zu der Formel $C_{17} H_8 N_1 O_2$, wie sich aus folgender Vergleichung ergiebt :

	Aeq.	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
Kohlenstoff	17	102	72,85	72,45	73,15	72,91
Wasserstoff	8	8	5,72	5,94	5,83	5,76
Stickstoff	1	14	10,00	"	"	"
Sauerstoff	2	16	11,43	"	"	"
Itaconanilid	1	140	100,00.			

Itaconanilsäure.

Ich war nicht im Stande, das Itaconanilid durch Behandlung mit Itaconsäure in die entsprechende Anilsäure überzuführen. Schmilzt man beide Körper zusammen, so bleiben sie unverändert und Wasser nimmt dann unter Rücklassung des gröfsten Theils von Itaconanilid die Itaconsäure wieder auf.

Doch gelingt die Darstellung der Itaconanilsäure leicht, wenn ein Ueberschufs von Itaconsäure mit Anilin versetzt, die Lösung des sauren itaconsauren Salzes zur Trockne eingedampft und dann etwas über 100° erhitzt wird. Alles angewandte Anilin wird dabei in Anilsäure umgewandelt. Diese, weit weniger veränderlich als die Citraconanilsäure, läfst sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren und so von anhängender Itaconsäure vollständig befreien. Sie liefert dann farblose, breite, glänzende Nadeln. Aus Weingeist, worin sie leichter als in Wasser löslich ist, erhält man sie in Anhäufungen von tafelförmigen Krystallen. Die wässerigen Lösungen ihrer Salze lassen sie auf Zusatz einer Säure in Form eines weifsen krystallinischen Niederschlages fallen. Weder das Hydrat, noch die Salze werden durch Chlorkalk gefärbt. Sie schmilzt bei 189°, aber nicht ohne schon bei ihrer Schmelztemperatur eine theilweise Zerlegung zu erleiden, auf die ich bald zurückkommen werde. Die Krystalle der Itaconanilsäure sind spröde und lassen sich leicht pulvern.

0,3435 Grm. bei 100° getrockneter Itaconanilsäure gaben 0,8105 Grm. Kohlensäure und 0,165 Grm. Wasser.

Daraus ergiebt sich die Formel C_{22} H_{11} N_1 O_6, wie die Vergleichung der berechneten Zahlen mit den gefundenen nachweist :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	22	132	64,39	64,35
Wasserstoff	11	11	5,36	5,33
Stickstoff	1	14	6,83	"
Sauerstoff	6	48	23,42	"
Itaconanilsäure	1	205	100,00.	

Die Salze der Itaconanilsäure sind viel stabiler als die der Citraconanilsäure, obwohl sie aus einer kochenden Lösung auch nicht ganz unverändert hervorgehen.

Das Silberoxydsalz, in gewöhnlicher Weise dargestellt, ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich in siedendem Wasser unter geringer Reduction ziemlich reichlich löst und beim Erkalten in breiten glänzenden Nadeln krystallisirt. Das Umkrystallisiren desselben darf aber nicht öfters vorgenommen werden, da sich in dem Mafse, als die Operation wiederholt wird, den ursprünglichen Krystallen immer mehr porcellanartige Körner eines Salzes beimischen, dessen Natur ich nicht weiter untersucht habe.

Das Salz wurde bei 100° getrocknet.

0,3275 Grm. gaben 0,510 Grm. Kohlensäure und 0,0995 Grm. Wasser.

0,281 Grm. hinterliefsen 0,0978 Grm. Silber.

Die Formel des Salzes ist demnach C_{22} H_{10} N_1 O_5, AgO :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	22	132	42,31	42,47
Wasserstoff	10	10	3,21	3,37
Stickstoff	1	14	4,48	"
Sauerstoff	6	48	15,39	"
Silber	1	108	34,61	34,80
Itaconanilsaur. Silberoxyd	1	312	100,00.	

Itaconanilsäure mit Wasser und kohlensaurem Baryt gekocht wird ohne Zersetzung in das Barytsalz übergeführt. Dieses ist in Wasser sehr leicht löslich und liefert beim Eindampfen eine klare, farblose, gummiartige Masse, die, selbst beim längeren Stehen, keine Spur von Krystallbildung zeigt. Ich habe das Salz, um alles anhängende Wasser fortzutreiben, auf 170° erhitzt, wobei es sich ohne Zersetzung stark aufblähte.

0,8495 Grm. des so getrockneten Salzes hinterlieſsen nach dem Glühen 0,307 Grm. kohlensauren Baryt, was für 100 Theile 28,07 Theilen Baryt entspricht.

Die Formel C_{22} H_{10} N_1 O_5, BaO verlangt 28,08 Procente.

Das Natronsalz, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Natron erhalten, ist ebenfalls sehr löslich und giebt beim Eindampfen eine syrupdicke Flüssigkeit, deren Oberfläche sich nach einiger Zeit mit einer schwach krystallinischen Kruste überzieht.

Die Lösung desselben gab, mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt, einen blaſsblauen krystallinischen Niederschlag von itaconanilsaurem Kupferoxyd, welches Wasser enthält, das erst bei höherer Temperatur ausgetrieben werden kann. Bei 160° wird die Farbe in ein lebhaftes Blaugrün umgewandelt.

0,365 Grm. des so getrockneten Salzes hinterlieſsen nach dem Glühen 0,0615 Grm. Kupferoxyd, was für 100 Theile 16,84 Theilen entspricht. Die Formel C_{22} H_{10} N_1 O_5, CuO verlangt genau ebensoviel Kupferoxyd.

Das Bleioxydsalz ist ein weiſser käsiger, dem Bleichlorid sehr ähnlicher Niederschlag, der sich nach längerem Verweilen unter der Flüssigkeit in schöne Krystalldrusen umwandelt. Wird die Itaconanilsäure mit Ammoniak gesättigt und die Lösung verdampft, so bleibt ein schwerlöslicher Rückstand von saurem Ammoniaksalz, welches aus heiſsem Wasser in kleinen Krystallgruppen erhalten werden kann.

Das Verhalten der Itaconanilsäure bei höherer Temperatur ist für die Geschichte der drei hier in Betrachtung gezogenen Säuren besonders wichtig, da es uns die Neigung der Itaconsäure, in Citraconsäure überzugehen, unter neuen Verhältnissen darlegt.

Um zu sehen, ob die Itaconanilsäure nicht, der Citraconanilsäure analog, bei höherer Temperatur Wasser abgebe und sich in Itaconanil verwandele, dessen Darstellung ich durch Behandlung des Anilids mit Säurehydrat vergebens versucht habe, erwärmte ich die Säure in einer Retorte allmählig bis 190°. Sie schmolz, ohne sich merklich verändert zu haben. Wurde die Temperatur aber bis 260° gesteigert, so verwandelte sich unter Wasserabgabe ein grofser Theil der Säure in Citraconanil, Citraconsäure, Itaconanilid und Itaconsäure, wovon die ersten beiden überdestillirten, während die zwei letzteren der noch unzerlegten Itaconanilsäure als Rückstand beigemengt blieben. Wir sehen somit die Fähigkeit des Itaconsäurehydrats, bei der Destillation Citraconsäure zu liefern, in ihren Aniliden wiederholt. Die Säure giebt zwei Aequivalente Wasser ab, legt sich aber gleichzeitig in den Rest der Citracongruppe um: 2 (C_5 H_3 O_4) geben C_{10} H_4 O_4, und weiter mit dem Reste von Anilin C_{12} H_5 N das Citraconanil. Ein anderer Theil zerfällt in das Anilid und Itaconsäure: C_{22} H_{11} N_1 O_6 = C_{17} H_8 N_1 O_2 + C_5 H_3 O_4; letztere geht aber bei ihrer Entstehungstemperatur zum guten Theil in Wasser und wasserfreie Citraconsäure über, die sich mit dem Citraconanil verflüchtigen. Das Destillat wurde mit kochendem Wasser behandelt, aus welchem beim Erkalten das Citraconanil mit allen oben beschriebenen Eigenschaften sich abschied. Die früher unter III angeführte Stickstoffbestimmung wurde mit Citraconanil ausgeführt, welches seine Entstehung der eben beschriebenen Zersetzung der Itaconanilsäure verdankte.

Der bräunliche, nach dem Erstarren krystallinische Rückstand wurde in heifsem Alkohol gelöst und in kaltes Wasser

gegossen. Es schied sich ein Gemenge von Itaconanilid und Anilsäure in krystallinischen Flocken ab. Die abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Verdampfen wenige Krystalle von Itaconsäure. Die durch Wasser ausgefällte Substanz löste ich neuerdings in Weingeist und versetzte mit ammoniakhaltigem Wasser, das die Itaconanilsäure gelöst erhielt. Der nun erhaltene Niederschlag brauchte blofs aus Weingeist umkrystallisirt zu werden, um reines Itaconanilid zu liefern, dessen Analyse oben unter III mitgetheilt wurde.

Verhalten des mesaconsauren Anilins bei höherer Temperatur.

Es war nun meine Aufgabe, auch die Mesaconsäure einer ähnlichen Prüfung wie die beiden vorhergehenden Säuren zu unterziehen und die Anilide derselben zu studiren. Diefs wurde mir aber durch die Unbeständigkeit der Mesaconsäure unmöglich gemacht, die unter den zur Bildung der Anilide erforderlichen Umständen sich in Citraconsäure umsetzt und dann Citraconanil liefert.

Ich halte es für möglich, dafs unter besonderen Einflüssen ein wahres Mesaconanil hervorgebracht werden könne, ich vermochte es aber vorläufig selbst bei einem ziemlich grofsen Aufwande von Mesaconsäure nicht.

Eine concentrirte wässerige Lösung der Mesaconsäure, mit Anilin versetzt, so lange sich dieses noch darin löst, giebt beim Kochen keinen schwerlöslichen Körper, die Flüssigkeit enthält selbst nach längerem Erwärmen unzersetztes Anilin und wird von Chlorkalk gefärbt. Beim Verdampfen scheiden sich Krystallmassen von Anilinsalz aus. Wird dieses getrocknet in eine Retorte gebracht und darin bis gegen 240° erhitzt, so schmilzt es und es destillirt ein Gemenge von Anilin, Citraconanil und Wasser herüber. Nachdem der gröfste Theil der Substanz so verändert übergegangen ist, bleibt in der Retorte ein unbeträchtlicher, zäher, braungefärbter Rückstand.

Ich habe keine Periode der Destillation beobachten können, wo nicht mit Anilin und Citraconanil zugleich Wasser aufgetreten wäre, was beweist, dafs die Zersetzung des Anilinsalzes mit der Bildung des Citraconanils gleichen Schritt hält. Wurde die Erhitzung früher unterbrochen, als die Zersetzung vollendet war, so fand ich im Rückstande Citraconanil neben mesaconsaurem Anilin. Es wurden auf diese Weise beträchtliche Quantitäten von Citraconanil dargestellt. Die oben unter II mitgetheilte Analyse ist mit aus Mesaconsäure gewonnener Substanz ausgeführt worden.

Dieses Verhalten zeigt wiederholt den innigen Zusammenhang, welcher zwischen den besprochenen isomeren Säuren besteht.

Citraconjodanil.

In der so schönen Arbeit über die Constitution des Anilins etc. *), womit Hofmann unlängst die Wissenschaft bereicherte, findet sich die Ansicht durchgeführt, dafs Anilin als Ammoniak zu betrachten sey, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch Phenyl vertreten ist, und dafs in den Substitutionsproducten des Anilins nicht der Wasserstoff des Ammoniaks, sondern der des Phenyls durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w. ersetzt werde.

Die Existenz des Aethylobromanilins, Aethylochloranilins und ähnlicher Verbindungen erhebt diese Ansicht wohl über allen Zweifel, doch schien es mir nicht ganz überflüssig, derselben von einer anderen Seite neue Beweisgründe zuzuführen.

Strenge genommen gehören die Imide, Anilide und Anile mit den von Wurtz und Hofmann entdeckten Amin- und Anilinbasen zu Einer Gruppe von Verbindungen. Während der Wasserstoff des Ammoniaks in den letzteren durch Radicale ersetzt ist, deren Sauerstoffverbindungen basischer Natur sind,

*) Diese Annalen Bd. LXXIV, S. 117.

tritt bei Bildung der Imide und verwandter Körper der Rest von Säuren an die Stelle des unter Wasserbildung ausgeschiedenen Wasserstoffs.

In diesem Sinne mufs die Formel des Citraconanils geschrieben werden :

$$\left.\begin{array}{lll} C_5 & H_2 & O_2 \\ C_5 & H_2 & O_2 \\ C_{12} & H_5 & \end{array}\right\} N.$$

Gehören die substituirenden Elemente, Chlor, Jod u. s. w., wirklich dem Phenyl an, so müssen die aus Anilin hervorgehenden Substitutionsbasen mit passenden Säuren eben so leicht Anile bilden, wie das ursprüngliche Anilin. Wäre aber der Wasserstoff des Ammoniaks vertreten, so könnte dann kein Anil hervorgebracht werden.

Der Versuch spricht für die erste, von Hofmann dargelegte Ansicht, indem ich Jodanilin mit der gröfsten Leichtigkeit in Citraconjodanil umzuwandeln vermochte.

Das nach Hofmann's Vorschrift *) dargestellte Jodanilin gab, mit Wasser und überschüssiger Citraconsäure gekocht, unter genau denselben Erscheinungen, wie ich sie bei der analogen Bildung des Citraconanils beschrieben habe, ein in Wasser schwerlösliches Product. Dieses, durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gereinigt, lieferte reines Citraconjodanil.

Es scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung in feinen Nadeln aus, welche mit Citraconanil die gröfste Aehnlichkeit haben, nur bedeutend kleiner und schwach gelblich gefärbt sind. Es ist in Weingeist leicht löslich, beim Schmelzen zersetzt es sich unter Entwickelung von Joddämpfen, während sich ein Theil unverändert zu sublimiren scheint.

Es wurde bei 100° getrocknet.

---

*) Diese Annalen Bd. LXVII, S. 65.

0,4445 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6852 Grm. Kohlensäure und 0,113 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zur Formel des Citraconjodanils, wie die Vergleichung ergiebt :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	22	132,00	42,16	42,04
Wasserstoff	8	8,00	2,55	2,82
Jod	1	127,08	40,59	„
Stickstoff	1	14,00	4,47	„
Sauerstoff	4	32,00	10,23	„
Citraconjodanil	1	313,08	100,00.	

Die rationelle Formel des Citraconjodanils ist demnach :

$$\left.\begin{matrix} C_5 & H_2 & O_2 \\ C_5 & H_2 & O_2 \\ C_{12} & \left(\begin{matrix} H_4 \\ J_1 \end{matrix}\right) & \end{matrix}\right\} N.$$

Dafs Chlor-, Brom- und Nitranilin ein ganz entsprechendes Resultat geben müssen, ist wohl nicht zu bezweifeln.

Es schien fast überflüssig, die in Hofmann's mehrerwähnter Abhandlung festgestellte Ansicht einer weiteren experimentellen Prüfung zu unterziehen, doch konnte ich mir nicht versagen, das Verhalten des Aethylanilins gegenüber der Citraconsäure zu untersuchen, die durch ihre Fähigkeit, sehr leicht Anile hervorzubringen, besonders geeignet erschien, die Voraussicht Hofmann's zu bestätigen, dafs die Imidbasen nicht im Stande seyen, Verbindungen zu liefern, welche den Imiden der Ammoniakreihe entsprechen *).

Aethylanilin wurde in einem Ueberschusse von Citraconsäure gelöst und die wässerige Lösung einige Zeit gekocht. Es zeigte sich keinerlei Veränderung, die auf die Entstehung eines Anils hingedeutet hätte. Die Flüssigkeit schied auf Zusatz von

*) Diese Annalen Bd. LXXIV, S. 166.

verdünnten Alkalien das Aethylanilin wieder ab. Derselbe Erfolg trat hervor, wenn die Lösung des citraconsauren Aethylanilins zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt wurde. Die geschmolzene Masse erstarrte krystallinisch und löste sich leicht in wenig Wasser, dann alle Eigenschaften eines citraconsauren Salzes tragend, und auf Zusatz von verdünnten Alkalien unverändertes Aethylanilin liefernd, während unter ähnlichen Verhältnissen Anilin leicht und vollständig in Anil übergeführt wird.

Aber auch Itaconäthylanilsäure, die einem Amide entsprechende Verbindung, konnte nicht erhalten werden, denn Aethylanilin auf jene Weise behandelt, die bei Anilin so leicht zur Bildung von Itaconanilsäure führt, blieb unverändert und konnte im Rückstande mit verdünnten Alkalien durch augenblickliche Ausscheidung als itaconsaures Aethylanilin nachgewiesen werden.

Diese Versuche, so wenig mannichfaltig sie auch waren, sprechen nichtsdestoweniger entschieden für Hofmann's Theorie und beweisen, daſs, wenn auch auf anderem Wege Verbindungen hervorgebracht würden, die mit Citraconäthylanil und ähnlichen hypothetischen Körpern einerlei Zusammensetzung zeigten, ihre Constitution eine andere seyn müſste, indem dann keinesfalls der Wasserstoff des Ammoniakskeletts, sondern der des Aethyls, Methyls etc. eliminirt worden wäre, um Säureresten Platz zu machen, die in der Verbindung eine ganz andere Bedeutung hätten, als in den Imiden und den Anilen.

Ein Rückblick auf die im Vorhergehenden besprochenen Anilide zeigt uns, daſs die einbasische Itaconsäure unter den günstigsten Umständen kein Anil hervorzubringen vermag, während die zweibasische Citraconsäure dasselbe mit bemerkenswerther Leichtigkeit, selbst unter scheinbar hindernden Umständen, liefert. Dafür bildet die Itaconsäure das Anilid und die Anilsäure direct und

ohne Schwierigkeit, während die Citraconanilsäure nur indirect aus der Zerlegung des Anils hervorgeht und das Citraconanilid gar nicht dargestellt werden kann.

Da wir nun die Anile und Imide bisher nur aus entschieden zweibasischen Säuren haben entstehen sehen, so ist das Citraconanil wohl als ein weiterer Beweis für die zweibasische Natur der Citraconsäure, die Nichtexistenz des Itaconanils als ein solcher für die Einbasicität der Itaconsäure zu betrachten. Der von Gerhardt und Laurent gethane Ausspruch *), dafs die Anilsäuren für zweibasische Säuren charakteristisch seyen, wird durch obige Versuche nicht bestätigt.

Eine grofse Beweglichkeit bezeichnet ferner die besprochene Gruppe isomerer Säuren, die sich aber in ihrer Aeufserung bei minder energischer Einwirkung auf die Umsetzung in eine der verwandten Säuren beschränkt.

Ueber die Säure des Equisetum fluviatile und einige aconitsaure Salze **);

von *Baup*.

Bekanntlich entdeckte Braconnot ***) bei der Untersuchung des Equisetum fluviatile, einer Art Schachtelhalm, eine eigenthümliche Säure, die er Equisetsäure nannte.

Regnault, der dieselbe Pflanze, sowie eine davon nur wenig verschiedene Species, Equisetum limosum †), unter-

*) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 44.

**) Annal. de Chim. et de Phys. [3] XXX, 312.

***) Ebendaselbst [2] XXXIX, 5.

†) Ebendas. [2] LXII, 208.

suchte, unterwarf die Säure der Analyse und fand sie von gleicher Zusammensetzung mit der Maleïnsäure; wegen einiger gemeinschaftlichen Eigenschaften betrachtete er die beiden Säuren als identisch.

Nachdem diese Identität in neuerer Zeit öfter in Zweifel gezogen worden war, wurde ich, theils durch eine früher von mir veröffentlichte Analyse von saurem maleïnsaurem Kalk, den ich der obigen Identität halber sauren equisetsauren Kalk genannt hatte, theils durch noch nicht bekannt gemachte vergleichende Versuche mit der Säure aus dem Aconitum Napellus und der künstlichen *Citridinsäure* *) veranlafst, mir durch eine vergleichende Untersuchung der Säure aus dem Schachtelhalm und der genannten Säuren Aufklärung über diesen Punkt zu verschaffen.

Ich verfuhr zur Darstellung der Säure folgendermafsen: Eine gewisse Menge Saft, aus dem sich das Chlorophyll von selbst abgeschieden hatte, wurde durch essigsaures Bleioxyd gefällt und der grauweifse Niederschlag auf Leinwand ausgesüfst. Derselbe wurde hierauf durch Schwefelsäure zersetzt und, da ich in der vom schwefelsauren Bleioxyd getrennten Flüssigkeit eine adstringirende Substanz wahrnahm, mit Leimlösung gefällt, die einen bedeutenden braunen, fadenziehenden Niederschlag bewirkte. Um die vorhandene Aepfelsäure zu entfernen, behandelte ich die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk und dampfte zur Syrupconsistenz ein. Nach einigem Stehen schied sich eine gewisse Menge saurer äpfelsaurer Kalk ab, die von der Flüssigkeit getrennt wurde. Letztere wurde von Neuem mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der grauweifse Niederschlag war bedeutend reiner, als der vorhergehende, und wurde wiederum mit Schwefelsäure zersetzt.

---

*) So nannte Baup früher die Aconitsäure. D. R.

Nach vorsichtigem Eindampfen schieden sich beim Stehen braune Krusten der Säure ab, die durch wiederholte Krystallisation, Behandlung mit Thierkohle und Lösen in Aether gereinigt wurden. Nach diesen langwierigen und zeitraubenden Operationen war die Säure vollkommen weifs und rein.

Ehe ich weiter gehe, habe ich noch eines anderen Productes zu erwähnen, das ich aus dem Filtrat von dem ersten Bleiniederschlag erhielt. Basisch essigsaures Bleioxyd bewirkte in demselben einen reichlichen, gelben Niederschlag; nach zwei Tagen hatten sich an den Wänden des Gefäfses rundliche, harte, gelbe Körner abgesetzt, die aus phosphorsaurem Bleioxyd bestanden. Der gelbe Niederschlag wurde durch Schwefelsäure zersetzt. Ich erhielt eine unkrystallisirbare Säure, die in ihren Eigenschaften der Milchsäure nahe kam, und eine körnige, schwärzliche Masse, die nach gehöriger Reinigung eine eigenthümliche gelbe Substanz darstellte. Dieselbe ist in kaltem Wasser nur unbedeutend löslich und setzt sich aus einer heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten in schönen gelben Flocken ab. Aus Alkohol, in dem sie sich leichter löst, läfst sie sich krystallisirt erhalten; Aether löst nur wenig davon. Der gebeizten Baumwolle ertheilt sie eine schön gelbe Farbe, die der des Waus an Schönheit nicht nachsteht. Ich werde ihre Eigenschaften später mittheilen, wenn ich vergleichende Versuche mit anderen gelben Substanzen von ähnlichem Ursprung gemacht haben werde, und bezeichne sie einstweilen mit dem Namen *Flavequisetin*.

Ich wende mich nun zu der aus dem Bleiniederschlag erhaltenen weifsen Säure zurück. Sie löst sich in Aether vollkommen auf; 88procentiger Alkohol löst von derselben bei 12° C. die Hälfte seines Gewichts auf. Bei 15° sind 3 Thle. Wasser auf 1 Thl. Säure zur Lösung erforderlich. In der Hitze löst sich bedeutend mehr; beim Erkalten scheidet sich die Säure in weifsen warzigen Krusten ab.

Wenn sich die Säure sehr langsam ausscheidet, so bemerkt man kleine vierseitige Blättchen, die gewöhnlich mit ihren entgegengesetzten Ecken zusammengewachsen sind. Die ausgesprochene Neigung dieser Säure, über die Wände der Gefäfse hinauszuwachsen, und die vollkommene Adhäsionslosigkeit an dieselben, ist eine Eigenthümlichkeit der Säure.

Die Säure wird, selbst wenn sie noch so rein ist, bei einer allmählig gesteigerten Hitze braun, entwickelt saure Dämpfe und hinterläfst eine voluminöse Kohle; mit einem Wort, sie ist nicht flüchtig.

Die freie Säure wird durch essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt; dagegen nicht durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Bleioxyd, es sey denn, dafs sie vorher neutralisirt wurde. In letzterem Falle giebt sie einen reichlichen weifsen Niederschlag. Eisenoxydsalze, mit denen die freie Säure blofs eine röthliche Färbung giebt, fällen die neutralen Salze derselben in Form von rothen gelatinösen Niederschlägen.

Alle diese Eigenschaften der Säure aus dem Equisetum habe ich sowohl in der Säure aus dem Aconitum Napellus, als in der aus der Citronensäure durch die Einwirkung der Wärme zuerst entstehende, von mir *Citridinsäure* genannte Säure wiedergefunden. Ebenso hat mich die vergleichende Untersuchung mehrerer Salze der aus den genannten drei Quellen erhaltenen Säuren zu dem Schlusse geführt, dafs die vollkommene Identität derselben nicht dem geringsten Zweifel unterliegt.

Ich werde defshalb in dem Folgenden für die Säure stets den Namen Aconitsäure brauchen, einerlei, aus welcher Quelle sie stammt, weil sie zuerst in dem Aconitum aufgefunden worden und unter jenem Namen von L. A. Buchner in einer Abhand-

lung *) beschrieben worden ist, die alles enthält, was wir bis jetzt über die Säure wissen.

Noch ein anderer Grund veranlafst, ausschliefslich den Namen Aconitsäure zu gebrauchen, nämlich die von Crasso vorgeschlagene Umänderung der Namen *Citribinsäure* und *Citricinsäure* in *Citraconsäure* und *Itaconsäure*, die von den meisten Chemikern angenommen sind und die an die Bildung der Säuren aus der Aconitsäure durch Einwirkung der Wärme erinnern, welche letztere selbst auf gleiche Weise aus der Citronensäure entsteht.

Was indefs die Identität der Aconitsäure mit der Maleïnsäure betrifft, so ist dieselbe unzulässig, denn obgleich diese beiden Säuren gleich zusammengesetzt sind, so sind ihre Eigenschaften doch verschieden; die Maleïnsäure ist z. B. flüchtig, während es die Aconitsäure nicht ist. Ihre Löslichkeitsverhältnisse, so wie ihre Krystallform sind verschieden. Die Maleïnsäure giebt mit dem Kali ein zweifachsaures und vierfachsaures Salz, während die Aconitsäure kein vierfachsaures Salz liefert etc.

Ich gebe in Folgendem die Resultate meiner vergleichenden Versuche mit den Säuren aus den drei oben erwähnten verschiedenen Quellen.

Kalisalze.

Neutrales aconitsaures Kali. — Dasselbe wurde von Buchner als unkrystallisirbare, gummiartige Masse beschrieben.

Zweifachaconitsaures Kali. — Versetzt man eine Quantität neutrales Salz mit einer entsprechenden Menge freier Säure, wie man zur Darstellung von zweifachsauren Salzen zu thun pflegt, so erhält man beim Abdampfen zuerst Krystalle, die ein viel gröfseres Verhältnifs von Säure zu Base zeigen, als das zweifachsaure Salz. Beim weiteren Eindampfen der Mutterlaugen

*) Buchner's Repertorium LXVIII, 145.

erhält man zuletzt Krystalle, die von den vorigen in Form und den übrigen Eigenschaften verschieden und zweifachaconitsaures Salz sind.

Löst man das Salz in 3—4 Theilen kaltem Wasser, so zersetzt es sich sogleich; es setzt sich ein säurereicheres Salz in der Form eines krystallinischen Pulvers ab und die Flüssigkeit behält zweifachsaures und neutrales Salz in Lösung.

Da man aus diesem Grund die Krystalle des Salzes nicht durch Krystallisation reinigen kann, so mufs man sich darauf beschränken, dieselben auf Fliefspapier unter eine feuchte Glocke zu stellen und hierauf an der Luft zu trocknen.

Der kürzeste Weg, das zweifachsaure Salz zu erhalten, ist der, dafs man das neutrale Salz mit ungefähr einem halben Aequivalent freier Säure eindampft, indem das Salz nur aus einer Auflösung von neutralem Salz krystallisirt. Nach jeder Krystallisation kann man dann zu den Mutterlaugen wieder ein wenig Säure hinzufügen und das obige Verhältnifs wieder herstellen.

Das zweifachaconitsaure Kali krystallisirt in durchsichtigen 4seitigen Blättchen, die sich an der Luft nicht verändern. Es ist bedeutend löslicher als das säurereichere Salz, das sich bei der Auflösung desselben in Wasser bildet.

Zur Analyse wurde das Kali mittelst Platinchlorid gefällt, eingedampft und das gebildete Kaliumplatinchlorid mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet.

I. 0,631 Grm. Salz gaben 0,945 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 29,12 pC. Kali.

II. 0,704 Grm. Salz gaben 1,062 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 29,19 pC. Kali.

Die Säure wurde durch Neutralisation von 1 Grm. Salz bestimmt. In einem Versuch fand ich das Aequivalent des Salzes zu 165, in einem zweiten zu 165,8.

Das Salz besitzt demnach folgende Zusammensetzung :

Kali	1	47,2	28,92
Säure	2	98,0	60,05
Wasser	2	18,0	11,03
		163,2	100,00.

Dreifachsaures aconitsaures Kali. — Man kennt bis jetzt von den organischen Säuren nur zweifach- und vierfachsaure Salze; die Aconitsäure bietet in dieser Beziehung ein besonderes Interesse, indem sie das erste Beispiel einer Säure ist, die ein Salz mit dreimal so viel Säure, als das neutrale Salz bildet. Sowohl Kali als Ammoniak liefern ganz bestimmt ausgesprochene dreifachsaure Salze. Die unorganische Chemie bietet nur eine sehr kleine Zahl von ähnlichen Verbindungen, unter welchen eines der bekanntesten das dreifachjodsaure Salz von Serullas ist. Das dreifachsaure aconitsaure Salz ist es, das sich aus der Lösung des zweifachsauren ausscheidet. Man erhält es am einfachsten, indem man zu Einem Aequivalent neutrales Salz zwei Aequivalente freie Säure setzt.

Das dreifachsaure Kali krystallisirt zuweilen in kleinen dreiseitigen Blättchen, die eigenthümlich zu concentrischen Büscheln gruppirt sind, in deren Mittelpunkt die Blättchen mit der einen Ecke zusammenstofsen. Es scheidet sich öfter in der Form eines weifsen, aus einem krystallinischen Pulver bestehenden Magma ab. Die anfangs durchsichtigen Krystalle des Salzes werden nach einiger Zeit vollkommen opak. Indefs scheint sich diese Aenderung blofs auf das Aeufsere zu erstrecken, denn ich habe dabei nie eine Gewichtsabnahme bemerken können.

Bei 100° verlieren die Krystalle kein Krystallwasser; einer höheren Temperatur ausgesetzt bräunen sie sich, ehe sie einen wahrnehmbaren Gewichtsverlust erleiden.

Das dreifachaconitsaure Kali löst sich in 11 Theilen Wasser bei 15°. Diefs Verhältnifs wurde ermittelt, indem die Lösung des Salzes 24 Stunden lang bei jener Temperatur mit einem grofsen Ueberschufs des Salzes in Berührung gelassen wurde.

Das Gefäfs wurde so gestellt, dafs stets ein Theil des Salzes über der Oberfläche der Flüssigkeit heraussland. Löst man statt dessen in der Wärme, so bleibt nach dem Abkühlen eine gröfsere Menge zurück, selbst nach tagelangem Stehen, und zwar um so mehr, je länger man kochte. Die Lösung nimmt in diesem Fall eine gelbe Farbe an, die beim Erkalten etwas heller wird. Das Salz, das man beim Abkühlen erhält, ist dann gelblich. Diese leichte Veränderlichkeit durch die Hitze theilt dieses Salz mit mehreren anderen aconitsauren Salzen, so wie mit der Säure selbst.

I. 0,600 Grm. Salz gaben 0,698 Grm. Kaliumplatinchlorid, entsprechend 22,46 pC. Kali.

II. 0,725 Grm. gaben 0,839 Grm. Kaliumplatinchlorid oder 22,34 pC. Kali.

Die Neutralisation ergab in einem Versuch 212,4, in zwei andern 212 als Aequivalent des Salzes. Hiernach stellt sich die Zusammensetzung desselben wie folgt dar:

Kali	1	Aeq.	47,2	22,24
Säure	3	„	147,0	69,28
Wasser	2	„	18,0	8,48
			212,2	100,00.

Natronsalze.

Neutrales aconitsaures Natron. — Hygroscopische Masse ohne Spuren von Krystallisation, die sich nicht an der Luft trocknen läfst und in Alkohol unlöslich ist.

Zweifach aconitsaures Natron. — Auf die Weise dargestellt, wie man gewöhnlich die zweifachsauren Salze erhält. Es setzt sich aus einer concentrirten Lösung in Form eines krystallinischen Pulvers ab. Es löst sich bei 15° C. in zwei Theilen Wasser.

Man erhält es in hübsch krystallisirten glimmerartigen Blättchen, wenn man zu der gesättigten wässerigen Lösung nach

und nach Alkohol hinzufügt. Das Salz enthält, einerlei, ob auf diese oder die vorige Weise erhalten, stets 5 Aeq. Wasser.

Es verwittert an etwas trockner Luft und verliert fast die Hälfte seines Krystallwassers. Einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt verliert es 4 Aequivalent Wasser; das fünfte kann nicht ohne Zersetzung ausgetrieben werden. An freier Luft nimmt es sehr schnell wieder 1½ Aequivalent Wasser auf und das Gewicht des Salzes bleibt bei diesem Gehalt constant; so dafs das verwitterte Salz 2½ Aequivalent Wasser enthält, oder nach meiner Betrachtungsweise 2$\frac{4}{9}$ Aequivalente. Bei höherer Temperatur bräunt und zersetzt es sich, wie die Kalisalze.

Da sich das krystallisirte zweifach aconitsaure Natron nicht mit Sicherheit analysiren läfst, so werde ich nicht alle analytischen Resultate, die ich erhalten habe, anführen. Ich werde mich darauf beschränken, den Natrongehalt des verwitterten Salzes anzugeben.

I. 0,469 Grm. verwittertes Salz gaben bei dem Glühen 0,166 Grm. kohlensaures Natron, entsprechend 20,35 pC. Natron.

II. 0,498 Grm. desselben Salzes gaben 0,176 kohlensaures Natron, entsprechend 20,72 pC.

Durch Neutralisation wurde in 2 Versuchen das Aequivalent des krystallisirten Salzes zu 174,6 und 173,5 gefunden.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes ist :

Natron	1	Aeq.	31,2	17,91
Säure	2	„	98,0	56,26
Wasser	5	„	45,0	25,83
			174,2	100,00.

Das verwitterte Salz enthält :

Natron	1	Aeq.	31,2	20,63
Säure	2	„	98,0	64,82
Wasser	2$\frac{4}{9}$	„	22,0	14,55
			151,2	100,00.

Der Unterschied im Wassergehalt des verwitterten (mit 2½ Aequivalent) und des bei 100° getrockneten Salzes (mit 1 Aeq.) berechnet sich zu 8,55 pC. Die von mir erhaltenen Zahlen lagen zwischen 8,40 bis 8,70 pC.

Ammoniaksalze.

Das neutrale aconitsaure Salz läſst sich nicht krystallisirt erhalten.

Zweifach aconitsaures Ammoniak. — Versetzt man 2 Aeq. Aconitsäure mit 1 Aeq. Ammoniak, so erhält man, wie beim Kalisalz, beim Eindampfen zunächst Krystalle von dreifachsaurem Salz. Das zweifachsaure Salz ist sehr löslich und krystallisirt erst, wenn die Mutterlaugen sehr concentrirt sind. Man erhält das Salz am besten, indem man zu einem Aeq. neutrales Salz ½ Aeq. Säure setzt und bei sehr gelinder Wärme abdampft. Es setzt sich nach einiger Zeit in krystallinischen Krusten ab, die aus mikroscopisch kleinen Prismen bestehen. Zur Reinigung verfährt man wie beim entsprechenden Kalisalz.

Das zweifach aconitsaure Ammoniak ist löslicher als das dreifachsaure Salz. Es zersetzt sich beim Lösen in Wasser grade so wie das Kalisalz und scheidet dreifach aconitsaures Salz in Form eines Pulvers ab.

I. 0,538 Grm. Salz gaben bei der Bestimmung mittelst Platinchlorid 0,395 Grm. Platin, entsprechend 12,61 pC. Ammoniak.

II. 0,549 Grm. desselben Salzes gaben 0,298 Grm. Platin, entsprechend 12,45 pC. Ammoniak.

In zwei Neutralisationsversuchen erhielt ich für das Aequivalent des Salzes die Zahlen 135,5 und 135.

Die Zusammensetzung des Salzes ist hiernach :

Ammoniak	1	Aeq.	17	12,78
Säure	2	„	98	73,68
Wasser	2	„	18	13,54
			133	100,00.

Dreifach aconitsaures Ammoniak. — Man erhält dasselbe, wie das Kalisalz, durch Mischung von 1 Aeq. neutralem Salz mit 2 Aeq. Säure. Es setzt sich gewöhnlich in halbkugelförmig gruppirten Krystallen ab. Wenn die Krystallisation sehr langsam vor sich ging, so bemerkt man durchsichtige, gleichseitig dreieckige Blättchen, deren Ecken grad abgestumpft sind. Es löst sich in 6¼ Thln. Wasser von 15° und in gröfserer Menge in der Wärme.

I. 0,623 Grm. des Salzes gaben 0,318 Grm. Platin, entsprechend 8,76 pC. Ammoniak.

II. 0,576 Grm. gaben 0,299 Grm. Platin, entsprechend 8,91 pC. Ammoniak.

Von drei Neutralisationsversuchen gaben zwei die Zahl 191,6 und der dritte 192,2 als Aequivalent des Salzes.

Die Zusammensetzung ist hiernach :

Ammoniak	1	Aeq.	17	8,90
Säure	3	„	147	76,96
Wasser	3	„	27	14,16
			191	100,00.

Aconitsaurer Kalk.

Dieses Salz findet sich in ziemlich bedeutender Menge in dem Auszug von Aconitum. Buchner hat aus demselben die von ihm beschriebene und analysirte Säure dargestellt. Er reproducirte die Verbindung in krystallinischem Zustand, indem er aconitsaures Natron mit Chlorcalcium versetzte.

Das Salz, welches ich zu meinen Versuchen verwendet habe, wurde durch directe Verbindung der Säure mit Kalk erhalten.

Wenn man die Lösung des Kalksalzes bei sehr gelinder Wärme eindampfen läfst, so kann man sie bis zur Syrupconsistenz bringen, ohne dafs man Anzeichen von Krystallisation erhält. Ueberläfst man die eingedampfte Masse der weiteren

Verdunstung an der Luft, so bilden sich in der Mitte gelatinöse Erhöhungen, die nach gänzlichem Eintrocknen brüchig werden und das Ansehen von arabischem Gummi erhalten. Wenn man dagegen beim Eindampfen der Lösung einige Stücke des krystallisirten Salzes hinzusetzt, so scheidet es sich, in dem Maſse, wie die Eindampfung fortschreitet, in sehr feinen Krystallen aus.

Der aconitsaure Kalk löst sich bei 15° C. in 98—99 Theilen Wasser.

Das Salz verliert bei 100° sein Krystallwasser nur unvollständig; um es vollständig auszutreiben, muſs man die Temperatur steigern, wobei das Salz sich bräunt.

Die Menge des Kalks wurde als Aetzkalk durch Glühen in einem doppelten Platintiegel bei heftigem Feuer bestimmt.

1) 1,598 Grm.	Salz	lieſsen	0,471	Kalk,	entsprechend	29,47 pC.
2) 1,043 „	„	„	0,307	„	„	29,43 „
3) 1,027 „	„	„	0,303	„	„	29,50 „

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach :

Kalk	1 Aeq.	28	29,47
Säure	1 „	49	51,58
Wasser	2 „	18	18,95
		95	100,00.

Aconitsaures Manganoxydul.

Man erhält dieses Salz direct durch längeres Kochen der Säure mit kohlensaurem Manganoxydul. Die eingedampfte Lösung krystallisirt anfangs nur schwierig. Man reinigt durch wiederholte Krystallisation und erhält durch Abkühlen der heiſs gesättigten Lösung kleine, octaëdrische, rosenrothe, durchsichtige Krystalle, die sich an der Luft nicht verändern und in kaltem Wasser nur wenig löslich sind.

Löst man das reine Salz bei der Siedhitze in Wasser, so trübt sich die Lösung, wenn man nicht vorher etwas freie Säure

hinzugefügt hat. Diese Trübung findet nicht statt, wenn man in kaltem oder lauem Wasser löst.

Das Salz verlor in der Wärme in zwei Versuchen etwas mehr als 29 pC. Wasser.

I. 1,346 Grm. Salz liefsen beim Glühen 0,428 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 29,60 pC. Manganoxydul.

II. 1,083 Grm. liefsen 0,343 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 29,48 pC. Manganoxydul.

Die Zusammensetzung des Salzes ist demnach :

Manganoxydul	1 Aeq.	36	29,75
Säure	1 „	49	40,50
Wasser	4 „	36	29,75
		121	100,00.

Das aconitsaure Bleioxyd und Silberoxyd haben mir dieselbe Zusammensetzung gegeben, die Buchner in seiner Arbeit diesen Salzen zuschreibt. In Folgendem stelle ich die Formeln derjenigen Salze zusammen, die ich in Vorhergehendem beschrieben habe :

Aconitsaurer Kalk	$CaO, C_4 H O_3 + 2HO$
Aconitsaures Manganoxydul .	$MnO, C_4 H O_3 + 4HO$
Zweifach aconitsaures Kali .	$KO, HO, 2 C_4 H O_3 + HO$
Dreifach aconitsaures Kali . .	$KO, 2 HO, 3 C_4 H O_3$
Zweifach aconitsaures Natron .	$NaO, HO, 2 C_4 H O_3 + 4HO$
Zweifach aconits. Ammoniak .	$AmO, HO, 2 C_4 H O_3$
Dreifach aconits. Ammoniak .	$AmO, 2 HO, 3 C_4 H O_3$.

Ueber das Myroxocarpin, eine neue krystallisirbare Substanz aus dem weifsen Balsam von Sonsonate; von *J. Stenhouse* *).

Vor einigen Monaten erhielt ich von Hrn. Pereira eine Probe eines wohlriechenden, halbflüssigen Balsams, welcher diesem unter dem Namen von *weifsem Balsam* von Guatemala aus zugeschickt worden war.

Dieser Balsam soll aus den Früchten desselben Baums gewonnen werden, welcher auch den gewöhnlichen peruvianischen Balsam liefert. (Vergl. S. 309.)

Der weifse Balsam verhält sich gegen Lackmuspapier neutral und hat einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch, der dem von Melilotus ziemlich nahe kommt. Digerirt man den Balsam mit gewöhnlichem Weingeist, so wird eine ziemlich grofse Menge desselben leicht gelöst, und wenn man die klare Lösung zwölf Stunden lang ruhig stehen läfst, so setzen sich nach und nach grofse weifse Krystalle ab. Die Krystalle sind von einer beträchtlichen Menge harzartiger Materie verunreinigt, welche aber nach Behandlung mit ein wenig Thierkohle und wiederholtem Krystallisiren verschwindet. Die reinen Krystalle haben keinen Geruch und bilden breite, dünne Prismen von der Länge eines Zolls und darüber. Sie besitzen etwa den Glanz des salpetersauren Silberoxydes. Sie sind hart und brüchig, unlöslich in heifsem und kaltem Wasser, aber leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether; auch in kaltem Alkohol und Aether lösen sie sich zum Theil. Sie haben selbst beim Kauen keinen Geschmack; ihre Lösung verhält sich gegen Lackmuspapier neutral. Ich gebe dieser krystallinischen Substanz den Namen *Myr-*

*) Pharmaceutical Journal X, 290.

oxocarpin, weil sie, wie ich glaube, aus den Früchten von Myrospermum erhalten wird. Die Analyse mit Kupferoxyd gab folgende Zahlen :

I. 0,2907 Grm. der im leeren Raum getrockneten Substanz gaben 0,821 Grm. Kohlensäure und 0,247 Grm. Wasser.

II. 0,215 Grm. Substanz gaben 0,6085 Grm. Kohlensäure und 0,185 Grm. Wasser.

Hieraus ergiebt sich die empyrische Formel $C_{48}\ H_{35}\ O_6$:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
48 C	288	77,63	77,02	77,18
35 H	35	9,43	9,46	9,55
6 O	48	12,94	13,52	13,27
	371	100,00	100,00	100,00.

Das im leeren Raum getrocknete Myroxocarpin verliert, auf 100° erhitzt, nichts an Gewicht. Es schmilzt bei 115° C. und bildet ein durchsichtiges Glas, welches beim Abkühlen nicht mehr krystallisirt; wird es übrigens von neuem in heifsem Alkohol gelöst, so erhält man es wieder in Krystallen. Wird das Myroxocarpin weit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so sublimirt ein sehr kleiner Theil davon und das Uebrige verwandelt sich, unter Bildung von vieler Essigsäure, in ein unkrystallisirbares Harz.

Das Myroxocarpin charakterisirt sich durch eine aufserordentliche chemische Indifferenz. Es zeigt weder zu Säuren noch zu Alkalien Verwandtschaft, und seine Löslichkeit wird durch keines von beiden vergröfsert. Nach mehrstündigem Kochen in einer starken Kalilösung war es nicht verändert. Von Säuren wird es nur schwer angegriffen. Starke Salpetersäure verwandelte das Myroxocarpin in der Wärme langsam in Oxalsäure und ein unkrystallisirbares Harz, aber ohne die Bildung von Kohlenstickstoffsäure oder einer andern Säure dieser Art. Auch Chlor wirkt nur sehr langsam darauf ein. Ein Strom von

Chlorgas, der einige Tage lang durch in Wasser sehr fein zertheiltes Myroxocarpin geleitet wurde, verwandelte es langsam in ein unkrystallisirbares Harz, welches wechselnde Mengen von Chlor enthielt. Dieses Chlor wurde durch eine sehr schwache Verwandtschaft zurückgehalten, denn als das Harz, nachdem es bis zur völligen Neutralität mit Wasser ausgewaschen war, in heifsem Alkohol gelöst wurde, bekam die Lösung schon nach kurzer Zeit eine stark saure Reaction. Die Behandlung mit Brom gab ein ähnliches Resultat.

Ich betrachte das Myroxocarpin seinem Verhalten gemäfs als ein sehr indifferentes, krystallisirbares Harz, welches sich in mancher Beziehung, besonders durch die Leichtigkeit, mit der es krystallisirt, an das Santonin anschliefst, obwohl es noch viel schwächere chemische Verwandtschaften besitzt. Der weifse Balsam ist sehr reich an Myroxocarpin; man erhält etwa eine Unze des letzteren aus dem Pfund.

Die folgende Bestimmung der Krystalle verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. W. H. Miller in Cambridge.

Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an. Es sind längliche Prismen der Grundreihe mit der basischen Endfläche 0 P. Die Ecken des makrodiagonalen Hauptschnittes des Prismas werden durch die Brachydomen $\breve{P}\infty$ und $2\breve{P}\infty$, die Kanten durch das Brachypinakoid $\infty\breve{P}\infty$ abgestumpft. Die Ecken des brachydiagonalen Hauptschnittes werden abgestumpft durch die Makrodomen $\bar{P}\infty$ und $2\bar{P}\infty$. Durch Messung wurden bestimmt:

der Winkel, welchen die Flächen des Prismas ∞P in den Kanten des brachydiagonalen Hauptschnittes mit einander bilden $= 102^\circ 12'$

der Winkel zwischen den Flächen ∞P und $0P = 90^\circ$

„ „ „ „ „ $\bar{P}\infty$ „ $0P = 127^\circ 4'$

„ „ „ „ „ $2\bar{P}\infty$ „ $0P = 110^\circ 41'$

„ „ „ „ „ $\breve{P}\infty$ „ $0P = 133^\circ 7'$

„ „ „ „ $2\breve{P}\infty$ „ $0P = 115^\circ 5'$.

Hieraus berechnet sich das Verhältnifs der Axen: Hauptaxe: Makrodiagonale: Brachydiagonale = 1 : 0,9363 : 0,7553.

Wir entnehmen einem Aufsatze Pereira's *) Folgendes über den *weifsen Balsam:* Die Myrospermumart, aus welcher dieser Balsam gewonnen wird, ist ein Baum, der auf der westlichen Küste von Central-Amerika, und zwar auf dem Striche zwischen dem 13 und 14° N. Breite, dem 89 und 90° W. Länge, die Balsamküste genannt, in der Umgebung von Sonsonate und San Salvador vorkommt. Aus der Rinde dieses Baumes gewinnen die Indianer den sogenannten schwarzen Balsam, den peruvianischen Balsam des Handels, aus dem Innern der Frucht und dem Samen durch Pressen in der Kälte den weifsen Balsam von Sonsonate oder San Salvador, und aus der ganzen Frucht durch Ausziehen mit Rum den Balsamito oder Jungfernbalsam.

Pereira beschreibt die Frucht als eine einfächerige, einsamige, geflügelte, nicht dehiscirende Schote, zwischen deren Endo- und Mesocarpium auf beiden Seiten Höhlen befindlich sind, welche hauptsächlich den weifsen Balsam flüssig enthalten.

Der zu Sonsonate als „weifser Balsam" bezeichnete scheint oft mit dem Balsam von Tolu verwechselt zu werden, den Ruiz „weifsen Balsam" nennt, wenigstens erhielt Pereira eine Probe unter diesem Namen von Hrn. Klee aus Guatemala.

Der Balsam wird erhalten, indem man die Flügel der Frucht, das Epicarpium und die faserige oder holzige Lage des Mesocarpiums zuerst entfernt, was leicht mit den Fingern geschehen kann, und dann den Kern, der in Sonsonate Pepita oder Same genannt wird, der aber aus der inneren Lage des Mesocarpiums, dem Endocarpium und dem Samen besteht, einfach auspreſst.

Das so dargestellte Product führt den Namen „weifser Balsam" und besteht wahrscheinlich aus zwei verschiedenen

---

*) Pharmaceutical Journ. and Trans. Vol. X, p. 280.

Klassen von Substanzen, der öligharzigen Materie des Pericarpiums und den fetten und sonstigen Bestandtheilen des Samens. Der weifse Balsam, welchen Pereira erhielt, war in kugeligen irdenen Krügen importirt, welche von einer Art geflochtenen oder gewebten Mattenwerks umgeben und mit einem gleichfalls irdenen Stöpsel verschlossen waren. Der von dem Flechtwerk überzogene Krug ist bis zur Spitze des Stöpsels etwa 1 Fufs hoch und hat 10¼ Zoll im Querdurchmesser; er enthält ungefähr 20 Pfund Balsam, der theilweise an den Wänden verdichtet, oder ankrystallisirt ist.

Wenn man den Balsam aus dem Krug in eine weifse Glasflasche thut, so gleicht er ganz dem filtrirten amerikanischen oder bordeauxer Terpentin. Er ist halbflüssig und wird, der Luft ausgesetzt, fester. Er ist offenbar von eingemengten harzigen Krystallen etwas körnig. Läfst man ihn stehen, so trennt er sich in eine untere, mehr undurchsichtige, weifse, krystallinische, harzige Schicht und in eine obere, welche durchsichtiger, dünner und leichtflüssiger ist. Er entbehrt vollständig jenes angenehmen Zimmt- oder Vanillegeruchs, welcher dem peruvianischen und dem Tolubalsam angehört; sein Geruch ist indessen nicht unangenehm und aus dem eigenthümlichen Duft der balsamischen Materie des Pericarps und dem melilotusartigen des Samens zusammengesetzt. Eine Person, welche den Geruch empfand, hielt ihn mit dem der Cubeben ähnlich.

Der Balsam löst sich theilweise in Alkohol, mehr in Aether. Digerirt man ihn mit rectificirtem Spiritus, so erhält man 1) eine weifse, zähe und halbweiche Masse, welche auf dem Boden des Gefäfses bleibt, 2) eine ölige, gelbe Flüssigkeit über der ersten Schicht, und 3) die weingeistige Lösung ganz oben. Bei der Digestion mit Aether bleibt ein Theil des Balsams ungelöst. Die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine fettartige oder harzige Masse. D. R.

Ueber die Bildung von Essigsäure aus Seealgen; von *J. Stenhouse* *).

Bei Gelegenheit einer Reihe von Versuchen mit Seealgen, über welche der Royal Society am 18. April 1850 Bericht erstattet wurde, machte ich häufig die Beobachtung, dafs eine feucht zusammengehäufte Menge dieser Pflanzen, wenn sie sich einige Zeit an einem warmen Orte befand, bald in eine Art von Gährung überging. Diese Beobachtung ist meines Wissens nicht neu, allein da sich bis jetzt noch Niemand die Mühe genommen hat, die Natur der bei diesem Procefs erzeugten Säuren zu untersuchen, so fand ich mich veranlafst, den Gegenstand etwas genauer zu studiren.

Bei gewöhnlicher Temperatur, selbst während der Sommermonate, geht in Schottland die Gährung der Seealgen sehr langsam vor sich, so dafs sie drei oder vier Monate zu ihrer Vollendung nöthig hat; aber wenn man die Pflanzen bei einer Temperatur von 32—35° C. hält, so ist der Procefs in zwei bis drei Wochen fertig.

I. Sechs Pfund der frischen, feuchten Pflanze des Fucus vesiculosus wurden mit etwas ungelöschtem Kalk und soviel Wasser, als nöthig war, um die Oberfläche eben zu bedecken, in einen irdenen Topf gethan und drei Wochen lang einer Temperatur von 35° C. ausgesetzt. Von Zeit zu Zeit wurden kleine Mengen Kalk hinzugefügt, um das Ganze schwach alkalisch zu erhalten. Nach vollendeter Gährung wurde die flüssige Portion, welche ziemlich viel Schleim und etwas essigsaures Ammoniak enthielt, durch ein Tuch geseiht und die klare durchgelaufene Flüssigkeit bis zur Trockne verdampft und dann vorsichtig erhitzt, so dafs fast alle schleimige Substanz unlöslich wurde, während

*) Philosophical Magazine [4] I, 24.

der rohe essigsaure Kalk unzersetzt blieb. Die dunkelbraune Masse wurde mit etwas Wasser digerirt, abermals filtrirt und die klare Lösung zur Trockne abgedampft. Es wurden 4 Unzen, 2 Drachmen trocknen essigsauren Kalkes erhalten, der fast ganz frei von anhängender organischer Substanz war. Bei der Destillation mit Salzsäure gab dieser essigsaure Kalk 29 Unzen eines reinen aber schwachen Essigs, von dem 1 Unze zur Neutralisation 24 Gran wasserfreien kohlensauren Natrons brauchte. Da nun 662 Gran wasserfreien kohlensauren Natrons 650 Gran wasserfreier Essigsäure zur Sättigung nöthig haben, so kann man einen Gran des ersteren einem Gran der letzteren äquivalent betrachten. Die erhaltenen 29 Unzen Essig enthielten demnach 696 Gran wasserfreier Essigsäure. Diefs entspricht, das Pfund zu 7000 Gran, einem Gehalt von 1,65 pC. wasserfreier Essigsäure in den feuchten Seealgen.

II. Vierundzwanzig Pfund von frischem Fucus nodosus, ebenfalls feucht, überliefs man bei einer Temperatur von 35° C. etwa fünf Wochen lang der Gährung, indem man, wie vorher, Kalk zusetzte. Es wurden 20 Unzen rohen essigsauren Kalks erhalten, welche, mit Salzsäure destillirt, 57 Unzen eines ziemlich reinen Essigs lieferten. Eine Unze dieses Essigs sättigte 43 Grn. wasserfreien kohlensauren Natrons und der ganze Betrag an Essigsäure war daher 2451 Grn. = 1,45 pC. des feuchten Fucus nodosus.

III. Vier Pfund der frischen Pflanze des Fucus vesiculosus wurden mit Kalk in freier Luft und bei gewöhnlicher Temperatur vom 8. Juni an der Gährung überlassen, welche am 1. September vollendet war. Die Destillation der filtrirten und bis zur Trockne eingedampften Lösung des essigsauren Kalkes mit Salzsäure lieferte 46 Unzen eines schwachen Essigs, von dem 1 Unze 7 Grn. wasserfreien kohlensauren Natrons sättigte; diefs macht im Ganzen 322 Grn. wasserfreier Essigsäure, oder 1,15 pC. der feuchten Pflanze. Man sieht hieraus, wie viel langsamer

die Gährung bei der gewöhnlichen Temperatur von Schottland während der Sommermonate von Statten geht und um wie viel geringer die Menge des erhaltenen Productes ist, verglichen mit der Schnelligkeit des Processes und der Menge der Essigsäure, welche man bei einer constanten Temperatur von etwa 32° C. erhält. Wollte also jemand in Grofsbritannien oder einer nördlichen Gegend Europas den Versuch machen, aus Seealgen Essig zu fabriciren, so würde es räthlich seyn, dazu eine constante Temp. von 32—35° C. anzuwenden. In den südlichen Ländern Europas und unter den Tropen würde man wohl während der Sommermonate die künstliche Temperaturerhöhung entbehren können.

Eine der vorzüglichsten Anwendungen finden die Seealgen als Dünger, und zu diesem Zwecke würden sie durch den vorherigen Gebrauch zur Darstellung von Essigsäure nicht untauglich werden; denn die gegohrenen Pflanzen und die in dem Gewebe derselben zurückbleibenden Salze würden von agronomischem Gesichtspunkte aus für das Land denselben Nutzen gewähren, wie die frischen Pflanzen.

Der aus dem Fucus dargestellte Essig enthielt eine geringe Quantität Buttersäure. Liefs man eine mit kohlensaurem Natron gesättigte und zur Trockne eingedampfte Portion desselben eine Zeit lang in feuchter Luft stehen, so verflüssigte sich ein Theil des Salzes. Der flüssige Theil wurde von dem festen getrennt und abermals zur Trockne eingedampft; er bildete eine seifenartig aussehende, unkrystallisirbare Masse, mit dem eigenthümlichen Geruch der buttersauren Salze, und gab, mit einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol digerirt, einen Aether, welcher den charakteristischen Geruch und die Eigenschaften des Buttersäureäthers hatte. Ein aus dieser, für buttersaures Natron gehaltenen, Verbindung durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestelltes Silbersalz enthielt 60,49 pC. Silberoxyd. Die für das buttersaure Silbersalz berechnete Quantität Silberoxyd

ist 59,48 pC., die für das essigsaure Salz 69,46 pC. und für das metacetonsaure 64,09 pC. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dafs der in dem buttersauren Salze gefundene Ueberschufs an Silberoxyd von einer geringen Beimischung von Essigsäure oder Metacetonsäure herrührte.

Es wurde ein Silbersalz durch Digestion von Silberoxyd mit der reinen, aus den Fucus gewonnenen Essigsäure dargestellt. Dieses Salz hatte alle Charactere des essigsauren Silberoxyds, und bei der Analyse gaben 0,250 Thle. desselben 0,161 Thle. metallisches Silber = 0,172 Silberoxyd = 69,16 pC. Die berechnete Menge des Silberoxyds in dem essigsauren Salze ist, wie schon angegeben, 69,46 pC.

Ueber den Chlorphosphorstickstoff und seine Zersetzungsproducte;

von *J. H. Gladstone.*

II.

In meiner vorigen Abhandlung *) über den Chlorphosphorstickstoff behielt ich mir vor, die Zersetzung, welche dieser Körper in seiner alkoholischen und ätherischen Lösung erleidet, in einer späteren Mittheilung ausführlicher zu behandeln. Diese Zersetzung bildet den Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Ich machte schon im Anfang der Untersuchung die Beobachtung, dafs beim Ausziehen der durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorchlorid erhaltenen weifsen Masse mittelst Aether und Verdunsten der erhaltenen Lösung von Chlorphosphorstickstoff, neben den Krystallen des letzteren noch andere Substanzen erhalten werden. Der Chlorphosphorstickstoff war von

---

*) Diese Annalen Bd. LXXVI, S. 74.

blafsrother bis rother Farbe und roch stark nach Salzsäure; bei Zusatz von Wasser ergab sich die Gegenwart eines öligen Körpers. Die wässerige Lösung reagirte stark sauer und hinterliefs bei dem Abdampfen, nach Austreibung der Salzsäure, eine halbkrystallinische Masse, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber vollkommen oder beinahe unlöslich war. Diese röthete Lackmus sehr stark und liefs sich mit Kali neutralisiren; eine schwach saure Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd und Chlorcalcium weifse flockige Niederschläge, die sich erst in einem bedeutenden Ueberschufs von Salpetersäure wieder lösten.

Es fand sich in der That, dafs der Aether eine allmälige, aber vollständige Umsetzung des Chlorphosphorstickstoffs bewirke, deren Producte Salzsäure, die erwähnte neue Säure und wechselnde Mengen einer gelben, mit Wasser nicht mischbaren und aromatisch riechenden Flüssigkeit sind. Erhitzt man die ätherische Lösung, so findet die Umsetzung augenblicklich statt, wobei die ölige Flüssigkeit in so grofser Menge erzeugt wird, dafs sie die Lösung trübt.

Alkohol wirkt ebenso zersetzend. Hier sind Salzsäure und der ölige Körper die einzigen Producte. Bringt man einige Krystalle von Chlorphosphorstickstoff in eine so geringe Menge Alkohol, dafs sie in derselben nicht gelöst werden, so findet man nach wenigen Tagen die Krystalle verschwunden, indem der Alkohol den öligen Körper, in welchen sie verwandelt wurden, aufgenommen hat.

Deutostickstoffphosphorsäure.

Die unter dem Einflusse des Aethers aus Chlorphosphorstickstoff entstandene Säure krystallisirt in federartigen Krystallen, oder in Gruppen mikroscopischer Aehrchen. Dafs diese Substanz kein Ammoniak enthält, geht daraus hervor, dafs kein solches beim Kochen mit Barytwasser oder einer verdünnten Kalilösung entwickelt wird; und da eine neutralisirte Lösung mit

Metallsalzen keine Niederschläge giebt, so kann sie auch weder Phosphorsäure, noch Stickstoffphosphorsäure enthalten.

Die bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum getrockneten sauren Krystalle verlieren beim Erwärmen auf 100° nichts an Gewicht; erhitzt man sie aber stärker, so schmelzen sie, blähen sich auf und entwickeln zuerst ein ammoniakalisches Salz, welches Phosphor in irgend einer Form enthält, und dann freies Ammoniak. Es bleiben Stickstoffphosphorsäure, welche leicht daran erkannt wird, dafs sie in der Kälte, mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt, sogleich das charakteristische Eisensalz hervorbringt, und glasige Phosphorsäure zurück.

Oxydationsmittel haben geringen Einflufs auf die Krystalle. Selbst mit Salpetersäure kann man sie lange kochen, ohne dafs Zersetzung eintritt. Starke Schwefelsäure bringt in der Kälte keine andere Wirkung hervor, als dafs sie dieselben löst.

Da die Krystalle selbst sich durch Form und Ansehen nicht deutlich charakterisirten, und da einige derselben, welche ein paar Monate lang sich selbst überlassen waren, sich in dieser Zeit unter Bildung ammoniakalischer Salze von selbst zersetzt hatten, so war zu befürchten, dafs eine directe Analyse keine sicheren Resultate ergeben würde. Ihre unlöslichen Salze schienen hierzu besser geeignet. Setzt man zu einer Lösung der Krystalle salpetersauren Baryt, so bildet sich ein weifser, flockiger Niederschlag; dieser gab bei der Analyse für den Gehalt an Basis weit auseinander liegende Resultate, wie 43 und 60 pC., so dafs auf eine gleichförmige Zusammensetzung dieses Niederschlages nicht gerechnet werden konnte.

Eine Eigenschaft dieser krystallinischen Säure ist die Erzeugung von Stickstoffphosphorsäure, wenn man ihre Lösung mit gewissen Metallsalzen kocht. Setzt man zu einer wässerigen Lösung schwefelsaures Eisenoxyd, so erscheint noch kein Niederschlag, ein Beweis, dafs die Stickstoffphosphorsäure in

den Krystallen nicht präexistirt; diese Verbindung wird indessen beim Kochen augenblicklich gebildet.

Wenn die Säure durch ein Alkali beinahe neutral gemacht wird, so schlägt sich ebenso beim Kochen mit den Lösungen fast aller Metallsalze, wie z. B. mit schwefelsaurem Kupferoxyd, die stickstoffphosphorsaure Verbindung der metallischen Base allmälig nieder.

Derselbe Vorgang findet bei der Darstellung der Stickstoffphosphorsäure statt, wie er in meiner Abhandlung beschrieben wurde. Man löst den Chlorphosphorstickstoff in Alkohol und zersetzt ihn dann durch Ammoniak; die so erhaltenen Salze werden zur Trockne abgedampft, in Wasser gelöst und mit schwefelsaurem Eisenoxyd oder einem andern Metallsalze so lange gekocht, bis das stickstoffphosphorsaure Salz niederfällt. Es ist demnach wahrscheinlich, dafs das Alkali dieselbe Zersetzung, welche der in Aether gelöste Chlorphosphorstickstoff nach und nach erleidet, augenblicklich bewirkt, und dafs die dadurch erhaltenen Salze wirklich Verbindungen von Salzsäure und von der neuen krystallisirbaren Säure mit der angewandten Base sind. Diese Annahme wird durch den Umstand bestätigt, dafs die neutrale oder schwachsaure Lösung, welche man bei der Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs durch ein Alkali erhält, mit den Lösungen von Baryt- oder Kalksalzen ähnliche flockige Niederschläge giebt; mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen Niederschlag, welcher leicht vom Lichte angegriffen wird und der mit einer grofsen Menge Chlorsilber vermischt ist.

Barytsalz. — Es wurden verschiedene Versuche gemacht, das Barytsalz zu analysiren, bei dessen Darstellung einige Eigenthümlichkeiten bemerkt zu werden verdienen. Wenn der schwach sauren Lösung der Säure eine starke Lösung von salpetersaurem Baryt oder Chlorbarium zugesetzt wird, so erhält man einen Niederschlag; nimmt man eine neutrale oder schwach ammoniakalische Lösung, so ist der erhaltene Niederschlag reichlicher;

in einem grofsen Ueberschufs von Ammoniak löst es sich indessen vollständig und wird, vielleicht verändert, beim Verdampfen des Ueberschusses wieder gewonnen. Das Barytsalz ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, allein seine Löslichkeit scheint durch die Gegenwart oder Abwesenheit gewisser Salze wesentlich modificirt zu werden.

Die Resultate der Analyse von mehreren Darstellungen dieses Barytsalzes sind sehr verschieden und ich werde nur die procentische Zusammensetzung ohne weitere Ausführung geben. Die Basis wurde natürlich immer mit Schwefelsäure gefällt, und es kann daher über die Genauigkeit der Bestimmung kein Zweifel obwalten; allein in Bezug auf den Gehalt an Phosphor und Stickstoff konnte ich mich nie überzeugt halten, dafs der ganze Betrag desselben gefunden wurde, obgleich ich verschiedene Methoden der Bestimmung anwandte.

Die vier letzten der weiter unten angeführten Bestimmungen gehören einer Reihe zusammengehöriger Darstellungen an. Eine Portion Chlorphosphorstickstoff wurde mit Alkohol und Ammoniak zersetzt und zur Trockne abgedampft. Die Lösung des trocknen Rückstandes war schwach sauer. Bei Zusatz einer concentrirten Chlorbariumlösung fiel ein weifses Salz in Flocken nieder, welches die Resultate IV gab. Bei Zusatz von Ammoniak zu der filtrirten Lösung wurde ein geringer Niederschlag erhalten, welcher zur Analyse V genommen wurde. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Lösung wurde erwärmt und mehr Ammoniak zugesetzt; es fiel ein ähnlicher Niederschlag, der für die Analyse VI aufgesammelt wurde; beim Stehenlassen der Lösung setzte sich eine neue Portion des Salzes ab, deren procentische Zusammensetzung unter VII angeführt ist. Die verschiedenen Präparate wurden bei 100° C. getrocknet und dann für sich in einer Röhre erhitzt; die hierbei entwickelten Mengen von Wasser und Ammoniak wurden in einer mit Stücken trocknen Kalis gefüllten Röhre und einem damit verbundenen Will'schen

Salzsäureapparat aufgefangen. Die zurückbleibende Masse wurde dann in verdünnter Säure gelöst und der Baryt mit Schwefelsäure gefällt. Die Lösung, welche jetzt die freie, noch nicht zersetzte Säure enthielt, wurde mit kohlensaurem Kali fast neutralisirt und mit schwefelsaurem Eisenoxyd gekocht, um so viel als möglich davon in stickstoffphosphorsaures Salz zu verwandeln. Letzteres wurde von der Lösung getrennt und die Flüssigkeit eingedampft und mit Kalihydrat geschmolzen. Das hierbei entwickelte Gas wurde gesammelt und die in der alkalischen Masse enthaltene Phosphorsäure wie gewöhnlich bestimmt. Bei IV wurde das Salz nicht für sich erhitzt.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Baryt	49,8	52,2	51,4	45,0	46	53,2	55,0
Phosphor	10,8	14,0	19,0	15,9	„	22,4	17,3
Stickstoff	1,1	„	„	„	„	5,0	5,4.
Wasserstoff	„	„	„	„	1	0,7	0,8.

Das Salz hat offenbar eine wechselnde Zusammensetzung. Es schien wenig Grund vorhanden, anzunehmen, dafs Salze mit anderer Basis constanter seyn würden, und die Schwierigkeit, eine genügende Quantität Chlorphosphorstickstoff zu bekommen, hielt mich ab, noch mehrere Analysen mit voraussichtlich so geringem Erfolge zu unternehmen.

Betrachten wir die Bildungsweise unserer Säure, so kann über ihre rationelle Constitution kein Zweifel obwalten. Sie wird aus Chlorphosphorstickstoff durch die Einwirkung von Alkalien gebildet; der für den Erfolg des Processes nothwendige Alkohol scheint nur die Rolle eines Lösungsmittels zu spielen. Alles Chlor wird dabei hinweggenommen, wie ich durch den directen Versuch gefunden habe, aber der Phosphor und der Stickstoff scheinen die Bildung secundärer Producte nicht zu veranlassen. Es entsteht weder Phosphorsäure, noch phosphorige oder Salpetersäure; auch konnte ich bei Anwendung von Kali zur Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs kein Ammoniak

entdecken und ebensowenig wird ein gasförmiger Körper entwickelt. Wir können daher nur annehmen, dafs das Chlor des Chlorphosphorstickstoffs durch Sauerstoff verdrängt wird :

$$P_3\ N_2\ Cl_5 + 5\ KO = P_3\ N_2\ O_5 + 5\ K\ Cl.$$

Ebenso scheinen bei der Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs durch Aether keine andern Producte als Salzsäure und die neue Säure gebildet zu werden, indem die in gröfserer oder kleinerer Menge bei der Darstellung der Säure erhaltene aromatische Flüssigkeit ein secundäres, und für den Vorgang selbst unwesentliches Product ist. Diese Betrachtungsweise steht mit der eben erörterten Ansicht im Einklang, vorausgesetzt, dafs die Zersetzung von dem in dem organischen Lösungsmittel gegenwärtigen Wasser abhängig ist. Um diesen wichtigen Punkt festzustellen, wurden einige Krystalle in wasserfreiem Aether gelöst und die Lösung in einer wohlverschlossenen Flasche aufbewahrt; es zeigte sich, dafs der Chlorphosphorstickstoff selbst nach 30 Tagen noch völlig unverändert geblieben war. Auch beim Kochen erleidet eine Lösung in wasserfreiem Aether keine Veränderung. Der Aether hat demnach auf den Chlorphosphorstickstoff keine andere Wirkung als die eines Lösungsmittels; er erleichtert blos den Contact desselben mit dem Wasser und der wahre Ausdruck für die Zersetzung würde also folgender seyn :

$$P_3\ N_2\ Cl_5 + 5\ HO = P_3\ N_2\ O_5 + 5\ H\ Cl.$$

In der That ist die Gegenwart von Aether nicht absolut nothwendig; denn wenn man ganz reine Krystalle von Chlorphosphorstickstoff einige Wochen lang in destillirtem Wasser liegen läfst, so findet man, dafs die Flüssigkeit nach dieser Zeit deutlich sauer reagirt und wirklich die in der Formel angegebenen beiden Säuren gelöst enthält.

Betrachten wir ferner die Bildung von Stickstoffphosphorsäure, $P_2\ NO_5$, beim Kochen unserer Säure mit gewissen Metallsalzen, so ist ersichtlich, dafs diese aus einem Körper mit

der Formel P_3 N_2 O_8 nur durch Elimination eines Atoms Phosphor und eines Atoms Stickstoff, wahrscheinlich durch gleichzeitige Aufnahme der Elemente des Wassers unter Bildung von phosphorigsaurem Ammoniak vor sich gehen kann. Von der Anwesenheit des Ammoniaks unter den Producten dieser Zersetzung habe ich mich wiederholt überzeugt, allein ich konnte nie bestimmte Anzeichen von der Gegenwart der phosphorigen Säure erhalten. Wenn man indessen bedenkt, dafs die Zersetzung immer in der Wärme vor sich geht und dafs Metallsalze gegenwärtig sind, so kann man sich kaum darüber wundern, wenn die so leicht oxydirbare phosphorige Säure stets in Phosphorsäure umgewandelt gefunden wurde (? d. R.).

Die eben erwähnte Zersetzung wurde benutzt, um einen numerischen Beweis zu liefern, dafs die neue Säure wirklich Phosphor und Stickstoff in den angegebenen Verhältnissen enthalte. Einige durch Verdunstung einer ätherischen Lösung von Chlorphosphorstickstoff dargestellte Krystalle wurden durch Auswaschen mit Alkohol gereinigt und über Schwefelsäure im leeren Raume getrocknet. Sie wurden dann in Wasser gelöst und schwefelsaures Eisenoxyd zugesetzt. Beim Kochen fiel stickstoffphosphorsaures Eisenoxyd nieder, welches gesammelt und im luftleeren Raum getrocknet wurde. Die filtrirte Lösung wurde langsam zur Trockne abgedampft und das so dargestellte Salz mit Kalihydrat in einer Röhre auf Silberblech geschmolzen; das hierbei sich entwickelnde Ammoniak und die resultirende Phosphorsäure wurden wie bei den früheren Analysen bestimmt. 0,219 Grm. der krystallisirten Säure gaben 0,217 Grm. stickstoffphosphorsaures Eisenoxyd (Fe_2 O_3, P_2 .NO_5, 5 HO), 0,1205 Grm. Platinchloridammonium und 0,0655 Grm. Phosphorsäure, also:

	in der Form von Stickstoffphosphorsäure	nicht in der Form von Stickstoffphosphorsäure
Phosphor	0,0571	0,0291
Stickstoff	0,0125	0,0078.

Man sieht hieraus, dafs zwei Dritttheile des Phosphors in Form von stickstoffphosphorsaurem Eisenoxyd abgeschieden werden, während sich das andere Dritttheil mit Sauerstoff verbindet. Es wurde freilich nicht so viel Stickstoff in der Form von Ammoniak als in der des stickstoffphosphorsauren Salzes gefunden, allein wenn man berücksichtigt, dafs bei der angewandten Methode niemals alles Ammoniak erhalten wird, so kann man in den Resultaten dieser Analyse eine Bestätigung der über den Bildungsvorgang der Stickstoffphosphorsäure aufgestellten Ansicht sehen.

Eine zweite Analyse der Säure nach derselben Methode ergab auf 0,463 Grm. der im luftleeren Raum getrockneten Krystalle 0,414 Grm. stickstoffphosphorsaures Eisenoxyd, 0,440 Grm. Platinchloridammonium und 0,148 Grm. Phosphorsäure. Wenn wir die gefundenen Mengen Phosphor und Stickstoff auf 100 Theile berechnen, so haben wir :

	I.	II.
Phosphor	39,36	38,01
Stickstoff	9,27	11,08,

was auf mindestens 8 Atome Wasser schliefsen läfst. Aus sogleich zu erörternden Gründen glauben wir diese Säure als eine dreibasische betrachten zu können. Die Formel 3 HO, P_3 N_2 O_5, 5 HO würde verlangen :

Phosphor	96	40,67
Stickstoff	28	11,86
Sauerstoff	40	16,95
Wasser	72	30,52
	236	100,00.

Durch diese Ansicht über die Constitution der Säure wird unsere Betrachtung des Vorgangs, in welchem die Stickstoffphosphorsäure gebildet wird, in folgender Weise vereinfacht :

$$3\,HO,\ P_3\ N_2\ O_5,\ 5\,HO + 3\,(MO,\ SO_3) =$$
$$3\,MO,\ P_2\ NO_5,\ 5\,HO + PO_5 + NH_3 + 3\,SO_3.$$

Da diese krystallinische Säure der Stickstoffphosphorsäure analog ist, indem sie von derselben in der nämlichen Art, wie diese von der Phosphorsäure differirt, nämlich durch Addition der Elemente PN, so bezeichne ich sie als *Deutostickstoffphosphorsäure.*

Deutostickstoffphosphorsaurer Baryt. — Dieses Salz ist bereits beschrieben; es zeigt veränderliche Zusammensetzung. Von der vierten bis zur siebenten Analyse (S. 319) desselben wuchs der Gehalt an Basis, bis zuletzt ein Salz erhalten wurde, welches ziemlich nahe die Zusammensetzung 3 BaO, $P_3\ N_2\ O_5$, 3 HO hatte.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
Baryt	230	54,63	53,2	55,0
Phosphor	96	22,80	22,4	17,0
Stickstoff	28	6,65	5,0	5,4
Wasserstoff	3	0,71	0,7	0,8
Sauerstoff	64	15,20	»	»
	421	100,00.		

Dieses Barytsalz wird, wie das stickstoffphosphorsaure, beim Erhitzen unter Schwärzung zersetzt, wobei es Wasserdampf, Ammoniak und freies Sauerstoffgas (? d. R.) entwickelt; das letztere von der Zersetzung des Wassers, dessen Wasserstoff zur Ammoniakbildung diente, herrührend. Der Gewichtsverlust, den das Salz in den Analysen VI und VII durch das Erhitzen erlitt, stimmt ziemlich genau mit dem aus den erhaltenen Gewichten des Ammoniaks und des Wassers berechneten überein:

	Wasser		Stickstoff		Zersetztes Wasser		berechneter Verlust	Verlust
VI.	0,0065	+	0,0045	+	0,001 . 9	=	0,020	0,023
VII.	0,0055	+	0,0033	+	0,0007 . 9	=	0,015	0,015.

Deutostickstoffphosphorsaures Ammoniak. — Bei der Zersetzung von Chlorphosphorstickstoff durch eine alkoholische Lösung von Ammoniak erhält man dieses Salz mit Salmiak vermischt. Die Menge des aus einem bekannten Gewicht von Chlor-

phosphorstickstoff gebildeten Salmiaks läfst sich leicht berechnen. Wenn wir daher das Gewicht desselben von dem Gewichte der ganzen Menge der trocknen Salze abziehen, so erhalten wir das Gewicht des gebildeten deutostickstoffphosphorsauren Salzes. Im Laufe der Untersuchung der Stickstoffphosphorsäure hatte ich die Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs dreimal unter gleichzeitiger Bestimmung der Gewichtsverhältnisse gemacht. Es wurde Ammoniak im Ueberschufs zugesetzt und die erhaltenen Salze im Wasserbade getrocknet.

I.	0,2135 Grm.	$P_3 N_2 Cl_5$	gaben	0,387	Grm.	Ammoniaksalze,
II.	0,2553 „	$P_3 N_2 Cl_5$	„	0,469	„	„
III.	0,7035 „	$P_3 N_2 Cl_5$	„	1,2505	„	„

Nun bestehen 0,2135 Grm. $P_3 N_2 Cl_5$ aus 0,088 $P_3 N_2$ und 0,1255 Cl, welches letztere zur Bildung von 0,1895 NH_4 Cl hinreichen würde; zieht man diese Zahl von 0,387 ab, so bleibt 0,1975 für das Gewicht des deutostickstoffphosphorsauren Ammoniaks übrig. Wir haben also:

I.	0,088 Grm.	$P_3 N_2$	geben	0,1975 Grm.	des	Ammoniaksalzes.
II.	0,105 „	$P_3 N_2$	„	0,2425 „	„	„
III.	0,2894 „	$P_3 N_2$	„	0,6264 „	„	„

Diese Zahlen stehen im Verhältnifs wie:

I.	II.	III.
100 : 224,4;	100 : 230,0;	100 : 216,4.

Eine so grofse Gewichtszunahme läfst uns schliefsen, dafs wenigstens drei Aequivalente Ammoniak mit der Deutostickstoffphosphorsäure verbunden waren. Wollte man auf diese Grundlage hin eine Formel aufstellen, so würde diese sehr problematisch seyn, da die Unterschiede zwischen den drei Resultaten, die man hauptsächlich der leichten Zerfliefslichkeit des Salzes zuschreiben mufs, mehr als ein Aequivalent Wasser betragen; wenn wir indessen annehmen, dafs das Ammoniaksalz eine ähnliche Zusammensetzung, wie das Barytsalz habe, nämlich 3 NH_4 O,

$P_8\ N_2\ O_5$, 3 HO, so würde sich das Gewicht der Elemente $P_8\ N_2$ gegen das des Salzes verhalten wie :

100 : 216,9,

also übereinstimmend mit dem Resultat des letzten und genauesten Versuches.

Setzt man zu einer starken Lösung der reinen Säure Ammoniak, so scheidet sich augenblicklich eine Masse von Krystallen ab; dieser krystallinische Niederschlag löst sich in der Wärme wieder auf und man erhält ein neutrales Salz, welches sich, ohne zu krystallisiren, zu Syrupconsistenz abdampfen läfst. Löst man diese neutrale Substanz in wenig Wasser, so schlägt sich auf Zusatz von starkem Ammoniak ebenfalls ein krystallinisches Salz nieder. Deutostickstoffphosphorsaures Ammoniak ist in feuchter Luft leicht zerfliefslich; für sich erhitzt schwillt es stark an und entwickelt Ammoniakgas, während der feste Rückstand Stickstoffphosphorsäure enthält.

Deutostickstoffphosphorsaures Silberoxyd. — Eine Portion des im Anfange dieser Abhandlung erwähnten, flockigen, leicht löslichen Silbersalzes enthielt nur 53,2 pC. Silberoxyd, viel weniger als bei gleicher Constitution desselben mit dem Barytsalz hätte gefunden werden müssen.

Die Deutostickstoffphosphorsäure bildet mit den Erden, Baryt, Strontian, Kalk und Bittererde, sowie mit Bleioxyd weifse, flockige Salze; die Darstellung von Salzen solcher Metalle, wie Eisen, Kupfer und Zink mit dieser Säure gelang mir weder durch doppelte Zersetzung, noch beim Zusammenbringen der frisch gefällten Oxyde mit einer Lösung der Säure selbst.

Stickstoffphosphorsaures Eisenoxydammoniak. — Die Untersuchung dieser Verbindung wurde hauptsächlich in der Hoffnung unternommen, dafs sie auf die Rolle jener Wasseratome, welche constituirende Bestandtheile der stickstoffphosphor- und deutostickstoffphosphorsauren Salze bilden und die, wenigstens aus

den ersteren, durch Hitze nicht ausgetrieben werden können, ohne das Salz selbst zu zerstören, einiges Licht werfen würde.

In meiner vorigen Abhandlung ist in Bezug auf das stickstoffphosphorsaure Eisenoxyd angegeben, dafs sich dieses Salz vollständig in Ammoniak löse und dafs die hierbei gebildete Verbindung beim Abdampfen über dem Wasserbad zersetzt werde. Trocknet man indessen dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo über Schwefelsäure, so erhält man eine tiefrothe Masse, welche den Boden des Gefäfses wie ein Firnifs bedeckt und bei völliger Trockenheit von demselben abspringt. Diese Substanz löst sich vollständig und mit rother Farbe in kaltem Wasser und die Lösung verhält sich neutral gegen Lackmuspapier.

0,2253 Grm. dieser im Vacuo getrockneten Substanz gaben bei Zersetzung mit verdünnter Salzsäure 0,1645 Grm. stickstoffphosphorsaures Eisenoxyd ($F_2\ O_3$, $P_2\ NO_5$, 5 HO) und 0,120 Grm. Chlorammonium.

0,120 Grm. Chlorammonium entsprechen aber 0,0583 Grm. Ammoniumoxyd, und so viel des letzteren mufs also zu dem Gewicht des stickstoffphosphorsauren Eisenoxyds, 0,1645 Grm., hinzugefügt werden, um das Gewicht des ursprünglichen Salzes, 0,2253 Grm., zu erhalten :

$$0{,}1645 + 0{,}0583 = 0{,}2228.$$

Hieraus berechnen sich die folgenden, mit der Formel $Fe_2\ O_3$, 3 NH_4 O, $P_2\ NO_5$ + 5 HO übereinstimmenden Zahlen:

	berechnet		gefunden
$Fe_2\ O_3$, $P_2\ NO_5$ + 5 HO	243	75,70	73,0
3 (NH_4 O)	78	24,30	25,8
		100,00	98,8.

Dieses Verhalten scheint zu beweisen, dafs die 5 Atome Wasser, obgleich sie weder ganz, noch theilweise basisch sind, dennoch mit dem Salze selbst in der innigsten Verbindung stehen *). Da indessen aus dem Eisensalze 1 Atom durch die

*) Siehe Compt. rend. par Gerhardt et Laurent, 1850, 387. D. R.

Hitze ausgetrieben werden kann und der stickstoffphosphorsaure Baryt nur 2 Atome Wasser enthält, so kann der Wasserstoff nicht als integrirender Theil der Formel der Säure betrachtet werden.

Wenn wir die Phosphorsäuretheorie von Fleitmann und Henneberg auf das stickstöffphosphorsaure Eisenoxyd anwenden, so erhalten wir die Formeln :

$$2\ Fe_2\ O_3 + 2\ (P_2\ NO_5,\ 5\ HO)\ \text{und}$$

$$\left.\begin{matrix} Fe_2\ O_3 \\ 3\ NH_4\ O \end{matrix}\right\} + P_2\ NO_5,\ 5\ HO.$$

Die aromatische Flüssigkeit. — Es wurde bereits erwähnt, dafs bei der Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs in Gegenwart von Alkohol neben Salzsäure ein flüssiger, mit Wasser nicht mischbarer Körper von aromatischem Geruch gebildet werde. Diese Substanz löst sich leicht in Alkohol und ätherischen Oelen. Sie hat gewöhnlich einen Stich in's Gelbe, allein ich erhielt sie auch beinahe farblos. Bei der Destillation scheint sie Zersetzung zu erleiden. Eine Portion dieses Körpers, die einer allmälig steigenden Temperatur unterworfen wurde, begann sich bei etwas mehr als 100° C. zu zersetzen: zuerst ging eine leichte, farblose und sehr flüchtige Flüssigkeit über und später ein schwerer öliger Körper von stechendem Geruch, welcher sich mit dem zuerst übergegangenen nicht vermischen liefs. Die ursprünglich aromatische Flüssigkeit wird von den wässerigen Lösungen von Kali, Salpetersäure oder Schwefelsäure nicht angegriffen; durch eine alkoholische Lösung von Kali wird sie sogleich zersetzt, unter Bildung von Salzen, die in Wasser vollkommen löslich sind und welche, mit einem Ueberschufs des Alkalis geschmolzen, Ammoniakgas entwickeln, während der feste Rückstand Phosphorsäure enthält. Die Lösung der bei dieser Zersetzung durch ein Alkali erhaltenen Salze giebt nach der Neutralisation ein dem eben beschriebenen deutostickstoffphosphorsauren Baryt ähnliches Barytsalz. Auf Zusatz von

schwefelsaurem Eisenoxyd erhält man zuerst keinen Niederschlag, allein beim Kochen bilden sich die charakteristischen weifsen Flocken des stickstoffphosphorsauren Eisenoxyds. Hieraus geht also hervor, dafs die aromatische Flüssigkeit Deutostickstoffphosphorsäure enthält.

Es wurde eine Portion der aromatischen Flüssigkeit zuerst durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und dann durch Stehenlassen über trocknem Chlorcalcium von anhängender Säure und Feuchtigkeit befreit. Sie wurde dann in eine kleine Glaskugel gebracht und nach der gewöhnlichen Methode mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Da die Substanz in der Glaskugel bei der Verbrennung verkohlte, so war der Versuch als quantitative Bestimmung zwar unbrauchbar, allein er zeigte, dafs die Substanz einen grofsen Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff hatte, und wenn man die Art ihrer Entstehung in Betracht zieht, so scheint es mir keinem Zweifel unterworfen, dafs die aromatische Flüssigkeit der *Aether der Deutostickstoffphosphorsäure* ist.

Es wird aus den Vorgängen, welche den Gegenstand dieser Abhandlung bilden, ersichtlich, dafs der sogenannte „Chlorphosphorstickstoff" ein dem Fünffach-Chlorphosphor in seiner Constitution analoger Körper ist. Er zeigt wenig oder keine Neigung, sich mit andern Körpern zu verbinden, ohne selbst zersetzt zu werden; er verwandelt sich durch Aufnahme der Elemente des Wassers in Salzsäure und eine andere Säure, — eine Verbindung, die aus dem electropositiven Theil und 5 Aequivalenten Sauerstoff besteht :

$$P\ Cl_5 + 5\ HO = PO_5 + 5\ H\ Cl$$

$$P_3\ N_2\ Cl_5 + 5\ HO = P_3\ N_2\ O_5 + 5\ H\ Cl.$$

Der Vorgang seiner Bildung, wenn man Ammoniak und Fünffach-Chlorphosphor zusammenbringt, läfst sich nicht genau verfolgen. Er ist offenbar ein Nebenproduct, welches wahrscheinlich durch die Einwirkung der frischgebildeten Phosphorstickstoffverbindungen auf das Phosphorchlorid entsteht. Man findet

ihn nicht unter den Zersetzungsproducten des mit Salmiak erhitzten Fünffach-Bromphosphors.

Man hätte erwarten sollen, dafs sich eine intermediäre Verbindung zwischen dem Fünffach-Chlorphosphor, $P\,Cl_5$, und dem Chlorphosphorstickstoff, $P_3\,N_2\,Cl_5$, werde auffinden lassen, nämlich die Verbindung $P_2\,N\,Cl_5$, welche bei ihrer Zersetzung mit Wasser Stickstoffphosphorsäure geben sollte, allein sie ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Liebig und Wöhler erwähnen eine bei der Darstellung des Chlorphosphorstickstoffs sich verflüchtigende Substanz von auffallendem, eigenthümlichem Geruch, welche ich zwar auch bemerkt habe, aber, wie mir schien, nur dann, wenn das Phosphorchlorid nicht vollkommen mit Chlor gesättigt war. — Die beiden Säuren, mit welchen uns diese Untersuchung bekannt gemacht hat, kann man als das zweite und dritte Glied einer mit der gewöhnlichen Phosphorsäure anfangenden Reihe betrachten, deren Glieder in ihrem dreibasischen Charakter und ihren allgemeinen Eigenschaften eine bestimmt ausgesprochene Aehnlichkeit untereinander zeigen. Sie differiren in ihrer Zusammensetzung von der Phosphorsäure dadurch, dafs sie mit den Elementen derselben noch PN oder 2 PN in Verbindung enthalten, und bilden so einen neuen Beleg zu jenem Gesetze, welches wir in der organischen Chemie so häufig auftreten sehen, dafs die Zunahme eines Körpers um eine beliebige Zahl von Atomen von einer bestimmten Anordnung nur einzelne besondere Eigenschaften desselben, aber nie seinen allgemeinen Charakter ändert.

Phosphorsäure . . . . PO_5
Stickstoffphosphorsäure . . $P_2\,NO_5$ oder $(PN)\,PO_5$
Deutostickstoffphosphorsäure $P_3\,N_2\,O_5$ „ $(2\,PN)\,PO_5$.

Die allgemeinen Eigenschaften dieser drei Säuren und die Abweichungen, welche die zusammengesetzteren von dem einfachen Typus darbieten, lassen sich wie folgt kurz zusammenfassen :

Die Hydrate aller drei Säuren gleichen sich darin, dafs sie beständig und zerfliefslich sind. Sie unterscheiden sich dadurch, dafs das Hydrat der Phosphorsäure glasig *), das der Stickstoffphosphorsäure amorph und das der Deutostickstoffphosphorsäure krystallinisch ist.

Alle drei Säuren sind dreibasisch; sie bilden lösliche Salze mit Alkalien. Ihre Salze mit den Erden sind weifs und flockig, die der beiden ersten Säuren sind unlöslich, die der Deutostickstoffphosphorsäure sind etwas löslich.

Während ich mit dem Schreiben der vorliegenden Abhandlung beschäftigt war, wurde ich auf eine Arbeit von Laurent über organische Verbindungen in den Compt. rend. vom 9. Sept. 1850 aufmerksam. Derselbe bemerkt dort, dafs die von mir für den *Chlorphosphorstickstoff* und die *Stickstoffphosphorsäure* aufgestellten Formeln ganz unzulässig seyen. Er stellt den Bildungsvorgang dieser Körper auf folgende Weise dar:

$$P\,Cl_5 + NH_3 = PN\,Cl_2 + 3\,H\,Cl, \text{ und}$$

$$2\,PN\,Cl_2 + 12\,HO = P_2\,NH_5\,O_{12} + NH_3 + 4\,H\,Cl;$$

und betrachtet so meine „Stickstoffphosphorsäure“ als „Pyrophosphaminsäure.“ In dem Octoberheft der „Compt. rend. par Gerhardt et Laurent“ sind diese Ansichten mit einigen Erweiterungen vollständig ausgeführt. Da diese Chemiker indessen einräumen, dafs neue Experimente nöthig seyen, um die Richtigkeit ihrer Verbesserungen festzustellen, so zweifle ich nicht, dafs die in der gegenwärtigen Abhandlung enthaltenen Angaben sie überzeugen werden, dafs die durch ihre Formeln ausgedrückten Reactionen in der That nicht stattfinden.

---

*) Bekanntlich erhält man durch Eindampfen von gewöhnlicher Phosphorsäure nach einigem Stehen Krystalle von PO_5, 3 HO. Siehe Gmelin's Handbuch der Chemie. D. R.

Notiz über salpetrigsaures Aethyloxyd;
von *A. Strecker*.

Die Zusammensetzung des sogenannten Salpeteräthers ist durch die Analysen von Dumas und Boullay *) festgestellt worden, welche zu der empirischen Formel $C_4 H_5 NO_4$ gelangten. In Betreff der rationellen Zusammensetzung sind die Ansichten der Chemiker noch getheilt, indem die Mehrzahl derselben sich wohl der Ansicht angeschlossen hat, dafs der sogenannte Salpeteräther zu den zusammengesetzten Aetherarten gehöre, mithin als eine Verbindung von wasserfreier salpetriger Säure mit Aethyloxyd, $C_4 H_5 O, NO_3$, oder auch als Hydrat der salpetrigen Säure, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Aethyl vertreten sey, betrachtet werden müsse, während andere Chemiker ihn nicht zu dieser Klasse von Verbindungen rechnen. Ich erwähne von den letzteren Ansichten nur die Gerhardt's **), welcher den sogenannten Salpeteräther als die Nitroverbindung des Kohlenwasserstoffs $C_4 H_6$ (Acétène) betrachtet und die Formel desselben daher $C_4 \left.\begin{matrix} H_5 \\ NO_4 \end{matrix}\right\}$ schreibt.

Als entscheidend über den Charakter einer Verbindung als Aetherart mufs die Spaltung derselben in Alkohol und eine Säure durch die Einwirkung der Alkalien angesehen werden. Der sogenannte Salpeteräther zerfällt nun, nach der Angabe Liebig's, bei der Behandlung mit Kalihydrat in Alkohol und salpetrigsaures Kali. Es könnte demnach keine Meinungsverschiedenheit über die Constitution dieses Körpers bestehen, wenn nicht diese, nur durch qualitative Reactionen nachgewiesene, Spaltungsweise in Zweifel gezogen würde. Ich habe daher auf

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2e sér. T. XXXVII, p. 15.

**) Précis de Chimie organique I, 325.

Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig einige Versuche über die Zersetzung des Salpeteräthers durch Kali angestellt.

Der zu den folgenden Versuchen verwendete Salpeteräther wurde nach der Methode von E. Kopp *) durch Zusammenbringen von Weingeist, Salpetersäure und Kupferdrehspähnen entbunden, durch eine lauwarme Auflösung von Eisenvitriol in Wasser von beigemengtem Stickoxyd oder salpetriger Säure befreit und in einer Kältemischung condensirt. Die hierdurch erhaltene, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde mit Stücken von Kalihydrat in verschlossenen Gefäfsen zersetzt. Sie färbte sich anfangs stark braun, was auf die Gegenwart von Aldehyd in dem auf die angegebene Weise dargestellten Salpeteräther schliefsen läfst, und es schied sich ein krystallinisches Salz aus, welches auf Zusatz von Schwefelsäure reichliche rothe Dämpfe entwickelte. Die Abscheidung dieses krystallisirten Salzes dauerte mehrere Tage an, wobei das später niederfallende Salz immer weniger gefärbt erschien. Nach mehrtägigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Wasser vermischt, der noch unzersetzt vorhandene Salpeteräther durch gelindes Erwärmen ausgetrieben und die rückbleibende Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat zeigte die Eigenschaften eines verdünnten Alkohols.

Leichter als durch Kalihydrat liefs sich der sogenannte Salpeteräther durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat zersetzen. Auch in diesem Falle färbte sich die Flüssigkeit braun, und das anfangs sich abscheidende Salz war dunkel gefärbt. Die von letzterem abgegossene, gelbbraun gefärbte Flüssigkeit schied bei ruhigem Stehen allmälig weitere Krystalle ab, welche nach dem Abpressen zwischen Fliefspapier sich als reines salpetrigsaures Kali zu erkennen gaben. Ihre wässerige Lösung wurde mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag

*) Journ. de Pharm. T. XI, p. 320.

in kochendem Wasser gelöst, woraus er sich beim Erkalten in der Form feiner Nadeln abschied.

0,2036 Grm. dieser lufttrockenen Krystalle hinterliefsen beim Glühen 0,1428 Grm. Silber oder 70,1 pC. Silber.

Das salpetrigsaure Silberoxyd AgO, NO_3 enthält der Rechnung nach 70,1 pC. Silber.

Es kann sonach kein Zweifel mehr bestehen, dafs der sogenannte Salpeteräther bei der Zersetzung mit Alkalien Alkohol und salpetrigsaures Alkali liefert, und mithin zu der Klasse der zusammengesetzten Aetherarten gehört. Derselbe wird allerdings von Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwierig zersetzt, aber es ist bekannt, dafs die Aetherarten sich in Bezug auf die Leichtigkeit ihrer Zersetzung höchst verschieden verhalten. Die Verwandtschaft der salpetrigen Säure zu Aethyloxyd ist, wie die leichte Bildungsweise des salpetrigsauren Aethyloxyds zeigt, höchst bedeutend.

Ueber das Bebeerin;

von Dr. *A. v. Planta.*

Die ersten Notizen über das Bebeerin wurden 1834 von Dr. Rodie in Demerara gegeben. Er entdeckte diese Substanz in der Rinde eines Baumes, der in jener Colonie Bebeeru genannt wird und späterhin von Sir Robert Schomburgk zu Ehren des Entdeckers als Nectandra Rodiei beschrieben wurde.

Einer nähern Untersuchung, sowohl seiner chemischen und physikalischen, wie auch medicinischen Eigenschaften unterwarfen es indessen erst Douglas Maclagan und T. G.

Tilley *) im Jahre 1843—45. Sie wiesen ihm den Platz unter den organischen Basen an.

Seit jener Zeit blieb das Bebeerin liegen, und dennoch drängten sowohl seine medicinischen Eigenschaften, die ihm in den letzten Jahren eine wachsende Bedeutung verschafft und zu einem billigeren Substitut der Chinarindenalkaloïde erhoben haben, als auch die Thatsache andererseits, dafs es nach den Analysen genannter Chemiker mit dem Morphin gleich zusammengesetzt ist, in hohem Grade zu einer näheren Beschäftigung mit diesem Körper hin. Ich habe diese Arbeit auf Veranlassung und unter der gütigen Leitung des Herrn Dr. Th. Anderson in Edinburgh ausgeführt.

Da das Bebeerin des Handels nur in äufserst unreiner Form vorkömmt, so mufste ich mich mit dem mühsamen Geschäfte seiner Reindarstellung selbst befassen. Dazu diente das schwefelsaure Salz, welches in den Apotheken als eine dunkelbraune, aus feinen, unkrystallinischen Flitterchen bestehende Substanz vorkömmt.

Ich schlug anfangs den gleichen Weg ein, den Maclagan und Tilley zur Darstellung des von ihnen analysirten Bebeerins verfolgten. Er besteht in Folgendem: Das genannte schwefelsaure Salz wird in Wasser gelöst, durch Ammoniak das Bebeerin gefällt und nach dem Auswaschen mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat gleichmäfsig zusammengerieben, der Brei auf dem Wasserbade vollständig getrocknet, mit Aether ausgezogen und letzterer abdestillirt, wonach eine bräunliche, harzartige Masse zurückbleibt, die getrocknet und gepulvert wird.

Bei diesem Verfahren war es indessen unmöglich, ein Product zu erhalten, das Anspruch auf Reinheit hätte machen können, namentlich enthielt es noch ansehnliche Mengen einer

*) Royal Society of Edinburgh Transactions vol. XV, part III. Edinb. Med. and Surg. Journ. N. 163.

gerbsäure-ähnlichen Substanz, deren empfindlichstes Erkennungsmittel sein Verhalten in der Wärme war. Wurde nämlich dieses weifse Pulver im Wasserbade erhitzt, so verlor es in den ersten Stunden an Gewicht; später dagegen nahm sein Gewicht fortwährend zu, indem es sich dabei anfangs gelblich, zuletzt dunkelbraun färbte. Diese Erscheinung konnte von nichts anderem, als von einer langsam vorwärtsschreitenden Zersetzung jener, dem reinen Bebeerin noch beigemengten Substanz herrühren. Es mufste daher eine andere und bessere Methode der Reindarstellung aufgefunden werden, eine solche namentlich, die eine möglichst vollständige Berührung zwischen dem Bleioxyd und dem hartnäckigen Begleiter des Bebeerins gestattete. Diese konnte in keiner besseren bestehen, als die beiden Körper, Bebeerin sowohl als Bleioxyd, in flüssiger Form zusammenzubringen und alsdann gemeinschaftlich auszufällen.

Es wurde zu diesem Ende obiges Bebeerin in Essigsäure gelöst, welches indessen nicht vollständig geschah, indem ein nicht unbedeutender Theil, der sich als organische Verunreinigung auswies, ungelöst zurückblieb. (Reines Bebeerin löst sich leicht und vollständig in Essigsäure auf.) Das klare Filtrat wurde mit einer Lösung von überschüssigem essigsauren Bleioxyd zusammengegossen, gut umgerührt und so lange Kalilauge zugesetzt, als noch ein Niederschlag von Bebeerin-Bleioxyd entstand, alsdann mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen, im Wasserbade getrocknet und nun mit wasserfreiem Aether so lange ausgezogen, als nach dem Abdestilliren desselben noch ein Rückstand von Bebeerin in Form einer leicht gelblich gefärbten, syrupartigen Masse zurückblieb. Das weitere Verfahren, um diese Masse in eine zum Auswaschen und Trocknen geeignete Form zu verwandeln, war das gleiche, das ich mit Erfolg schon früher beim Aconitin angewendet habe, und beruht auf dem Verhalten des Bebeerins gegen absoluten Alkohol, in welchem es sich leicht löst und gegen kaltes Wasser, in dem es

beinahe unlöslich ist. Es wurde daher eine concentrirte Lösung der genannten syrupartigen Masse in absolutem Alkohol tropfenweise in ein angemessenes Volum kaltes Wasser gebracht und letzteres durch einen Glasstab in Bewegung erhalten, um das Zusammenballen des Bebeerins zu verhindern. Auf diese Weise bildet sich ein dichter, flockig-pulveriger Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen, alsdann getrocknet und gepulvert, ein rein weifses Präparat darstellt. Wird statt so zu verfahren umgekehrt das Wasser in die alkoholische Lösung gegossen, so ist das Zusammenballen nicht zu vermeiden und somit auch das Auswaschen nicht zu bewerkstelligen.

Auf diese Weise erhaltenes Bebeerin stellt ein vollkommen farb- und geruchloses, luftbeständiges, in hohem Grade electrisches Pulver dar, welches, auf dem Platinmesser erhitzt, leicht schmilzt und dessen Kohle, obgleich sehr schwer verbrennlich, nach längerem Erhitzen, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen, verschwindet. Dieser Körper ist reines Bebeerin. Im Oelbade erhitzt schmilzt es erst bei 180° C. zu einer glasigen Masse, wobei sein Gewicht von dem bei 120° C. nicht verschieden ist. Diese Masse zeigt gegen Reagentien sowohl, als gegen die Lösungsmittel des Bebeerins das ganz gleiche Verhalten, wie vor dem Schmelzen. Ueber 180° C. erhitzt zersetzt es sich, ohne unveränderte Verflüchtigung. Das Bebeerin reagirt stark alkalisch, sättigt die Säuren vollständig und bildet damit die Bebeerinsalze, die man durch unmittelbares Auflösen in denselben erhält. Weder das reine Bebeerin, noch seine Salze sind krystallisirt zu erhalten. In Wasser ist es äufserst wenig löslich, so wenig zwar, dafs, wenn eine weingeistige Lösung desselben in kochendes Wasser gegossen wird, der gröfsere Theil des Bebeerins sich in weifsen Flocken abscheidet. Dagegen löst es sich beinahe in jedem Verhältnifs in Weingeist, in Aether weniger leicht; bei beiden Flüssigkeiten steigert sich die Löslichkeit durch Erwärmen.

Das Verhalten des salzsauren Bebeerins gegen Reagentien ist folgendes *) :

Kali, Ammoniak, kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak scheiden das Bebeerin in weifser, schleimig-suspendirter, flockiger Form aus, der Niederschlag ist im Ueberschufs der beiden ersteren Reagentien weniger löslich, als in dem der beiden letztern, indessen ist er in allen vier Fällen nicht leicht löslich. Doppeltkohlensaures Natron und phosphorsaures Natron erzeugen weifse, flockige Niederschläge, von welchen der letztere in Salzsäure leicht löslich ist; in geringem Grade dagegen ist der rothbraune, feinflockige und der gelblichweifse Niederschlag, den Goldchlorid und Platinchlorid hervorbringen, in dieser Säure löslich. Natrium-Iridiumchlorid giebt einen dichten, ockerfarbenen, in Salzsäure leicht löslichen, Kalium-Quecksilberjodid dagegen einen gelblichweifsen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Schwefelcyankalium und Jodkalium geben bei hinlänglicher Concentration des Alkaloïds einen dichten weifsen, Jodtinctur einen kermesbraunen und Pikrinsalpetersäure einen schwefelgelben Niederschlag. Die weifslichen Niederschläge, welche Quecksilberchlorid, Gallustinctur und Galläpfelaufgufs bewirken, werden bei Anwendung des ersten Reagens auf Zusatz von Salzsäure sowohl, als Salmiak, viel stärker, lösen sich dagegen in einem gröfseren Ueberschufs wieder auf, obgleich leichter in Salzsäure, als in Salmiak; diejenigen dagegen, welche die beiden letzteren Reagentien, Gallustinctur und Galläpfelaufgufs erzeugen, werden erst auf Zusatz der Salzsäure sehr dicht und lösen sich auch in einem gröfseren Ueberschufs derselben nicht auf. Jodsäure endlich erzeugt in der Kälte eine hellrothbraune Färbung, die bald dunkelrothbraun und endlich intensiv dunkelroth wird.

---

*) Siehe Dr. A. v. Planta-Reichenau, das Verhalten der wichtigsten Alkaloïde gegen Reagentien. Heidelberg 1846.

Das Bebeerin wurde zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung im Oelbade bei 120° C. getrocknet.

Zu den nachfolgenden Analysen diente solches von zwei verschiedenen Darstellungen.

Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

I.	4,629 Gran Bebeerin	12,401 Kohlensäure	und 2,840	Wasser.
II.	4,373 „ „	11,682 „	„ 2,761	„
III.	3,743 „ „	9,997 „	„ 2,330	„

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will ausgeführt :

3,797 Gran Bebeerin gaben 2,740 Platinsalmiak.

Diese Zahlen geben in Procenten *) :

			berechnet		gefunden		
					I.	II.	III.
38	Aeq.	Kohlenstoff	228	73,31	73,06	72,85	72,82
21	„	Wasserstoff	21	6,75	6,80	6,99	6,89
1	„	Stickstoff	14	4,50	4,53	4,53	4,53
6	„	Sauerstoff	48	„	„	„	„
			311.				

Maclagan und Tilley erhielten, wenn man ihre Analysen auf C = 6 umrechnet, in 100 Theilen :

			berechnet		gefunden		
					I.	II.	III.
35	Aeq.	Kohlenstoff	210	71,91	71,63	71,74	71,20
20	„	Wasserstoff	20	6,84	6,33	6,21	6,62
1	„	Stickstoff	14	4,79	5,49	3,95	„
6	„	Sauerstoff	48	„	„	„	„
			292.				

*) Um noch mit Kupferoxyd und Sauerstoff zu verbrennen, fehlte es mir an Material.

Frühere Analysen von unreinem, bei 100° getrockneten Bebeerin lieferten :

	I.	II.
C	67,83	71,85
H	6,38	7,80.

Unter den Doppelverbindungen des Bebeerins mit den löslichen Chloriden edler Metalle, fand ich nur diejenige mit Platinchlorid zur Analyse geeignet, indem das Goldsalz sich beim Stehen an der Luft zersetzt.

Das Bebeerinplatinchlorid wird am besten folgendermafsen dargestellt :

Eine concentrirte Lösung von Bebeerin in Salzsäure wird tropfenweise und unter fortwährendem Umschwenken des Becherglases in eine verdünnte Lösung von Platinchlorid gebracht. Bei diesem Verfahren wird das Zusammenballen vermieden und das Platinsalz in einem leicht auswaschbaren Zustande erhalten. Getrocknet und gepulvert ist es von schwach orangegelber Farbe, kann aber eben so wenig als das Bebeerin selbst krystallinisch erhalten werden.

Es wurde zur Analyse bei 120° C. getrocknet. Mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben :

I. 4,269 Gran Bebeerinplatinchlorid 6,890 Kohlensäure und 1,735 Wasser.

II. 6,665 Platinsalz 10,775 Kohlensäure und 2,752 Wasser.
III. 9,020 „ 14,580 „ „ 3,584 „
IV. 8,280 „ 13,477 „ „ 3,258 „

Ferner gaben :

I. 7,832 Gran Platinsalz, welches aus einer weingeistigen Lösung des Bebeerins dargestellt war, 1,502 Platin.

Aus einer wässerigen Lösung des Bebeerins dargestellte Platinsalze lieferten :

II. 9,380 Salz 1,765 Platin und
III. 8,333 „ 1,572 „

Es berechnen sich hieraus folgende Verhältnisse :

		berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.
38 Aeq.	Kohlenstoff	228,0	44,08	43,82	44,08	44,08	44,38
22 „	Wasserstoff	22,0	4,25	4,49	4,57	4,41	4,37
1 „	Stickstoff	14,0	2,70	2,71	—	—	—
6 „	Sauerstoff	48,0	—	—	—	—	—
3 „	Chlor	106,5	—	—	—	—	—
1 „	Platin	98,7	19,08	19,1	18,8	18,8	—
		517,2.					

Die Formel der Platinverbindung ist demnach :

$$C_{38}\ H_{21}\ NO_6 + H\ Cl + Pt\ Cl_2.$$

Das Atomgewicht des Platinsalzes berechnet sich aus den obigen drei Bestimmungen im ersten Falle zu 514,6 und dasjenige des Bebeerins zu 309,4, im zweiten zu 524,5 und 319,3, und im dritten endlich zu 523,2 und 318,0.

Maclagan und Tilley fanden, wenn man ihre Analyse ebenfalls auf C = 6 umrechnet :

		gefunden		gefunden I.	II.	III.
35 Aeq.	Kohlenstoff	210	42,15	42,42	—	—
21 „	Wasserstoff	21	4,21	4,21	—	—
1 „	Stickstoff	14	2,81	2,53	—	—
6 „	Sauerstoff	48	—	—	—	—
3 „	Chlor	106,5	—	—	—	—
1 „	Platin	98,7	19,8	19,04	19,20	20,24.
		498,2.				

Die Analysen des Platinsalzes, sowie diejenigen des Bebeerins selbst lassen wohl kaum mehr einen Zweifel darüber, dafs die Formel $C_{38}\ H_{21}\ NO_6$ der richtige Ausdruck für die Constitution des Bebeerins sey und dafs die hiervon abweichenden Resultate von Maclagan und Tilley ihren Grund in der nicht völligen Reinheit des Materials, das zu ihren Analysen diente, finden müssen. Ihre Formel ist in sich selbst unwahrscheinlich, obgleich es die damals für das Morphin angenommene ist. In-

dessen hat letzteres durch die neueren Untersuchungen von Laurent, die durch Herrn Hon im hiesigen Laboratorium bestätigt wurden, die Formel $C_{34} H_{19} NO_6$ erhalten und obgleich die Resultate von M. und T. auch auf diese Formel einigermafsen passen, so ist doch die Uebereinstimmung nicht eine solche, dafs sie zur Behauptung gleicher Zusammensetzung berechtigen könnte. In der That wäre es, wenn schon nicht unmöglich, so doch höchst auffallend, dafs zwei, in ihren Eigenschaften so verschiedene Körper, wie Morphin und Bebeerin, gleich zusammengesetzt seyn sollten.

Ueber die Constitution des Codeïns und seine Zersetzungsproducte;

von *Th. Anderson.*

Es sind in den letzten Jahren grofse Fortschritte in dem Studium der organischen Basen gemacht worden, und die Entdeckung von Methoden, durch welche wir im Stande sind, dieselben künstlich zu erzeugen, so wie die grofse Reihe der dadurch veranlafsten Untersuchungen, hat unsere Kenntnifs bedeutend erweitert und uns in Betreff ihrer Constitution bestimmte Vorstellungen gegeben. Diese Fortschritte beschränken sich indefs gänzlich auf die auf künstlichem Wege hervorgebrachten flüchtigen Basen und unsere Kenntnifs der natürlich vorkommenden steht noch ziemlich auf demselben Punkt, wo sie seit mehreren Jahren stand. Sie ist noch sehr mangelhaft und fragmentarisch, so sehr zwar, dafs vielleicht von keinem Dutzend von allen organischen Basen die Zusammensetzung als vollkom-

men festgestellt betrachtet werden kann, und von keinem halben Dutzend die Zersetzungsproducte bekannt sind. Die Ursache hiervon war, dafs die künstlichen Basen das Interesse der Chemiker von den natürlich vorkommenden organischen Basen abgewendet haben und letztere bisher kein sehr lohnendes Untersuchungsfeld boten; wenigstens haben die Untersuchungen, welchen viele derselben seit 10 oder 15 Jahren unterworfen worden sind, verhältnifsmäfsig wenig ergiebige Resultate geliefert. Der Grund hiervon lag theils in der mangelhaften Methode der Analyse solcher Verbindungen, theils in der Unkenntnifs der Constitution von stickstoffhaltigen Verbindungen im Allgemeinen. Keine dieser Schwierigkeiten existirt eben mehr und die Untersuchung der flüchtigen organischen Basen hat die Constitution dieser Verbindungen so weit aufgedeckt, dafs wir jetzt mit einiger Aussicht auf Erfolg an die Untersuchung der zusammengesetzteren organischen Basen gehen können. Die Chemiker beginnen demgemäfs auch ihre Aufmerksamkeit diesem Feld der Untersuchung zuzuwenden und in den letzten paar Monaten sind bereits mehrere Arbeiten veröffentlicht worden, welche die Constitution und die Zersetzungsproducte von mehreren wichtigen organischen Basen festgestellt haben. In der vorliegenden Abhandlung übergebe ich eine Reihe von Versuchen über Codeïn und dessen Zersetzungsproducte, die mich in den Stand setzen, diese Base unter diejenigen einzureihen, deren Constitution als ausgemacht betrachtet werden kann.

Es wird unnöthig seyn, Bemerkungen über die Geschichte und Entdeckung des Codeïns vorauszuschicken, indem dieselben jedermann bekannt sind. Das Codeïn wurde zuerst von dem Entdecker desselben, Robiquet, später von Couërbe, Regnault, Will, Gregory und Gerhardt analysirt. Sämmliche Analysen sind in Folgendem zusammengestellt. Die für den Kohlenstoff gefundenen Zahlen sind, entsprechend dem jetzt angenommenen Aequivalentgewicht desselben, berichtigt.

Wasserfreies Codeïn.

	Robiquet	Couërbe		Regnault		Gregory	Will
Kohlenst.	70,36	71,59	72,10	73,31	72,93	73,18	73,27
Wasserst.	7,59	7,12	7,17	7,19	7,23	7,23	7,25
Stickst.	5,35	5,23	—	4,89	4,89	4,82	—
Sauerst.	16,70	16,06	—	14,61	14,95	14,77	—
	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00.	

Krystallisirtes Codeïn.

	Gerhardt	
Kohlenstoff	67,77	67,87
Wasserstoff	7,59	7,33
Stickstoff	—	—
Sauerstoff	—	—

Aus diesen Analysen sind vier verschiedene Formeln berechnet worden. Zwei derselben, die von Robiquet und Couërbe, brauchen wir nicht weiter zu berücksichtigen, indem sich dieselben auf keine genaue Bestimmung des Atomgewichts der Substanz stützen und, wie wir jetzt wissen, keinenfalls die wahre Zusammensetzung derselben ausdrücken. Die von den meisten Chemikern angenommene Formel ist die von Regnault aufgestellte, nach der es im wasserfreien Zustande die Formel $C_{35} H_{20} NO_5$, im krystallisirten $C_{35} H_{20} NO_5 + 2 HO$ besitzt. Hieraus berechnet sich folgende Zusammensetzung :

	wasserfrei	krystallisirt
Kohlenstoff	73,94	69,53
Wasserstoff	7,04	7,28
Stickstoff	4,92	4,63
Sauerstoff	14,10	18,50
	100,00	100,00.

Die Analysen von Will und Gregory werden gewöhnlich als Bestätigungen dieser Formeln angeführt. Offenbar ist aber die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Resultat weder bei diesen, noch bei Regnault's Analysen befriedigend, indem

der gefundene Kohlenstoffgehalt 0,63 bis 1 pC. unter dem berechneten bleibt.

Theils diese Differenz, theils seine Ansichten über die Theilbarkeit der Formeln veranlafsten Gerhardt, die Richtigkeit von Regnault's Formel zu bezweifeln. Dieselbe enthält drei Abweichungen von seinem Gesetze. Die Zahl der Aequivalente von Kohlenstoff und von Sauerstoff ist ungrade und die Summe der Stickstoff- und Wasserstoffäquivalente ist ebenfalls untheilbar durch zwei. Er wiederholte daher die Analyse mit dem krystallisirten Codeïn und erhielt die oben angeführten Resultate, aus welchen er für das wasserfreie Codeïn die Formel $C_{36}H_{21}NO_{6}$ ableitete. Aus letzterer berechnen sich folgende, mit seiner Analyse sehr gut stimmende Zahlen :

	wasserfrei	krystallisirt
Kohlenstoff	72,24	68,13
Wasserstoff	7,02	7,25
Stickstoff	4,68	4,41
Sauerstoff	16,06	20,11
	100,00	100,00.

Diese Formel wurde indefs wieder von Dollfus in Zweifel gezogen. Derselbe suchte die Zusammensetzung und das Aequivalentgewicht der organischen Basen durch die Analyse ihrer Schwefelcyanverbindungen festzustellen, und erhielt von dem Codeïnsalz Zahlen, die zu der Formel $C_{34}H_{19}NO_{5}$ führten. In Betracht der bekannten Genauigkeit Regnault's, sowie der Chemiker, die seine Formel bestätigt haben, hielt ich es für eine wichtige Vorarbeit, die Analyse des Codeïns mit aller möglichen Sorgfalt zu wiederholen und seine Zusammensetzung festzustellen.

I. Darstellung und Analyse des Codeïns.

Ich habe dem, was wir über die Darstellung des Codeïns besitzen, nur wenig hinzuzufügen. Ich habe es wie gewöhnlich

aus den Mutterlaugen erhalten, aus denen das Morphin mittelst Ammoniak gefällt worden war. Da das Codeïn blofs $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{18}$ des Morphins ausmacht, so ist den Mutterlaugen natürlich immer eine entsprechende Menge Salmiak beigemengt, die durch Kochen mit kaustischem Kali vorher zersetzt werden mufs. Es ist sehr vortheilhaft, die Flüssigkeit vorher zur Krystallisation abzudampfen und die ausgeschiedenen Krystalle durch Pressen von der Mutterlauge zu trennen, indem auf diese Weise der gröfste Theil des Salmiaks, der das löslichere der beiden Salze ist, entfernt wird. Durch wiederholte Krystallisation kann man ihn ganz entfernen und Krystalle von reinem salzsauren Codeïn erhalten. Es würde für die Darstellung von Codeïn nutzlos seyn, die Reinigung auf diese Weise so weit zu treiben, da die Löslichkeit der beiden Salze doch nicht so sehr verschieden ist. Indefs kann man, ohne erheblichen Verlust an Codeïn, den gröfsten Theil des Salmiaks entfernen und dadurch die nachherige Reinigung sehr erleichtern. Nachdem man die so erhaltenen Krystalle in heifsem Wasser gelöst hat, fügt man eine concentrirte Lösung von kaustischem Kali hinzu, wodurch das Codeïn zum Theil sogleich als eine ölige, nach und nach erhärtende Masse gefällt wird, während ein anderer Theil beim Erkalten der Lösung sich in Krystallen abscheidet. Durch Abdampfen der Mutterlauge erhält man eine weitere Krystallisation; zuletzt, nachdem dieselbe auf ein sehr kleines Volum gebracht worden ist, scheiden sich beim Erkalten eine Masse seidenglänzender Nadeln von Morphin aus, das durch die überschüssige Kalilauge in Lösung gehalten wurde. Eine gewisse Quantität von Morphin scheint stets mit dem Codeïn in Lösung zu bleiben; wenigstens habe ich es in wechselnder Menge in allen Mutterlaugen gefunden. Dieses Verhalten wurde früher bereits beobachtet und man glaubte, dafs das Morphin in Form einer Doppelverbindung mit dem Codeïn in den Mutterlaugen vorhanden sey. Letztere Annahme widerspricht indefs meinen

Erfahrungen, indem, wie schon bemerkt, das Salz, das ich durch Krystallisation vom Salmiak getrennt hatte, reines salzsaures Codeïn war und keine Spur von Morphin enthielt.

Die Krystalle von Codeïn, die man auf beschriebene Weise erhält, sind stets mehr oder weniger gefärbt. Man reinigt sie durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und nochmaliges Fällen mit kaustischem Kali. Zuletzt löst man sie zur Trennung von jeder Spur von Morphin in Aether. Zu diesem Zweck ist wässeriger Aether am geeignetsten. Er mufs frei von Alkohol seyn, indem bei Gegenwart desselben nach dem Verdunsten des Aethers eine syrupartige Flüssigkeit bleibt, die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Nimmt man wasserfreien Aether, so löst sich das Codeïn bedeutend schwieriger und man erhält beim Verdunsten kleine Krystalle von wasserfreiem Codeïn.

Das zur Analyse verwandte Codeïn war bei 100° C. getrocknet worden. Die drei ersten Bestimmungen sind von Codeïn, das aus wässerigem Aether krystallisirt war und bei 100° C. 2 Aeq. Wasser verlor; zu der letzten wurde wasserfreies Codeïn, in kleinen farblosen Krystallen, genommen.

I. 6,120 Grs. Codeïn gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 16,135 Kohlensäure und 3,888 Wasser.

II. 5,8[illegible] Grs. gaben 15,616 Kohlensäure und 3,737 Wasser.

III. 4,683 Grs. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 12,[illegible]2 Kohlensäure und 3,015 Wasser.

IV. 5,858 Grs. gaben 15,485 Kohlensäure und 3,780 Wasser.

5,395 Grs. gaben nach der Methode von Varrentrapp und Will 3,79 Platinsalmiak.

5,898 Grs. gaben 4,32 Platinsalmiak.

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	71,91	72,02	72,09	72,09
Wasserstoff	7,05	7,04	7,14	7,16
Stickstoff	4,41	4,60	4,50	—
Sauerstoff	16,63	16,34	16,27	—
	100,00	100,00	100,00.	

Diese Zahlen bestätigen in jeder Beziehung die Formel C_{36} H_{21} NO_6, deren berechnete Werthe auf einer vorhergehenden Seite gegeben worden sind.

Die Bestimmung des Aequivalentgewichts des Codeïns durch die Analyse des Platindoppelsalzes bot bedeutende Schwierigkeiten und gab anfangs sehr abweichende Resultate, indem der Platingehalt von 18,51 bis 20,30 pC. variirte. Ich fand indefs, dafs durch Fällung in der Kälte ein später zu beschreibendes Salz erhalten wird, das hinreichend übereinstimmende Zahlen giebt. Dieses Salz enthält, bei 100° getrocknet, 1 Aeq. Wasser. Es gab im Mittel von 7 Bestimmungen, deren Daten weiter unten angegeben werden sollen, 19,25 pC. Platin, während die Berechnung nach obiger Formel 19,19 pC. erfordert. Diese Bestimmungen lassen über die Formel des Codeïns keinen Zweifel; dieselbe wird aufserdem noch durch die Resultate der Analyse der in Folgendem beschriebenen Verbindungen vollkommen bestätigt.

Die aus Wasser oder wässerigem Aether erhaltenen Codeïnkrystalle sind oft von beträchtlicher Gröfse, gehören dem gradrhombischen Systeme an und zeigen eine grofse Menge von Modificationen. Sie enthalten 2 Aeq. Krystallwasser, wie die folgende Bestimmung zeigt :

7,126 Grs. krystallisirtes Codeïn verloren bei 100° 0,454 = 5,66 pC. Wasser. Die Berechnung verlangt 5,67 pC.

Das Codeïn ist eine sehr starke Base; es färbt das geröthete Lackmuspapier schnell blau und fällt die Oxyde des Bleis, Kupfers, Eisens, Kobalts, Nickels und anderer Metalle aus ihren

Lösungen. Durch Kali wird es aus seinen Salzen abgeschieden. Man giebt gewöhnlich an, dafs es in jenem Alkali unlöslich sey, doch diefs ist gewifs nur für sehr concentrirte Lösungen wahr, indem eine bedeutende Menge starker Kalilauge zu einer gesättigten Lösung von Codeïn in Wasser gesetzt werden kann, ohne dafs ein Niederschlag entsteht; selbst bei einem grofsen Ueberschufs von Kali bleibt eine gewisse Quantität der Base in Lösung. In Ammoniak löst es sich in demselben Mafse, wie in Wasser. 100 Theile mäfsig starkes Ammoniak lösen bei 15°,5 C. 1,46 Thle. Codeïn; nach Robiquet lösen 100 Thle. Wasser bei 15° 1,26 Thle. Codeïn. Im Widerspruch mit den gewöhnlichen Angaben fand ich, dafs das Codeïn aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt wird; es fällt indefs nicht augenblicklich, sondern wird nach und nach in kleinen durchsichtigen Krystallen abgesetzt.

II. Salze des Codeïns.

Salzsaures Codeïn. — Dasselbe wird mit Leichtigkeit erhalten, indem man heifse verdünnte Salzsäure mit Codeïn sättigt. Wenn die Lösung hinreichend concentrirt wird, so erstarrt sie beim Erkalten beinahe vollständig; aus verdünnteren Lösungen setzt sich das Salz in sternförmig gruppirten kurzen Nadeln ab, welche sich unter dem Mikroscop als vierseitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung zu erkennen geben. Man erhält es nie in grofsen Krystallen, selbst wenn bedeutende Mengen des Salzes krystallisirt werden. Die Krystalle brauchen 20 Theile Wasser von 15°,5 zur Lösung, und weniger, als ihr gleiches Gewicht bei Siedhitze. Das Codeïn wird aus der kalten gesättigten Lösung durch Kali sogleich gefällt; Ammoniak giebt keinen Niederschlag, aber nach einiger Zeit scheiden sich farblose Krystalle aus. Das krystallisirte salzsaure Codeïn enthält Krystallwasser. An der Luft getrocknet hält es 4 Aeq. Wasser zurück, von denen 1 Aeq. bei 100° entweicht, während die

übrigen 3 erst bei 121° fortgehen. Hierbei verliert das Salz zugleich Säure und nimmt eine alkalische Reaction an. Es scheint, als wenn das Salz unter gewissen Umständen in wasserfreien Krystallen abgesetzt würde, da die Analyse von einer bei 100° getrockneten Portion Zahlen gab, die dem wasserfreien Salz entsprechen. Ich konnte das Salz indefs in diesem Zustande nicht wieder erhalten. Viele Analysen zwar gaben Resultate, die zwischen denen des krystallisirten und wasserfreien Salzes liegen, was sich nicht anders erklären läfst, als dadurch, dafs die zwei verschiedenen Arten von Krystallen in wechselnder Menge zusammen abgesetzt worden sind.

Das bei 100° getrocknete Salz gab folgende Resultate :

6,035 Grs. gaben 13,208 Kohlensäure und 3,830 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216,0	59,58	59,68
H_{25}	25,0	6,89	7,08
N	14,0	3,86	—
O_9	72,0	19,88	—
Cl	35,5	9,79	—
	362,5	100,00.	

Das lufttrockne Salz verlor bei 100° 2,88 pC. Wasser. Die Berechnung für 1 Aeq. Wasser verlangt 2,42 pC. Die Formel des lufttrocknen Salzes ist demnach $C_{36}H_{21}NO_6$, H Cl + 4 HO.

Das wasserfreie Salz gab folgende Resultate : Nro. I. ist direct aus den Mutterlaugen des Morphins erhalten worden. Nro. II. ist das bei 100° wasserfrei erhaltene Salz. Nro. III war bei 121° getrocknet worden und hatte eine stark ammoniakalische Reaction angenommen, was den Ueberschufs an Kohlenstoff erklärt.

I. 6,171 Grs., bei 121° getrocknet, gaben 14,565 Kohlensäure und 3,795 Wasser.

II. 4,286 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 10,014 Kohlensäure und 2,603 Wasser.

III. 5,740 Grs., bei 121° getrocknet, gaben 13,667 Kohlensäure und 3,467 Wasser.

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{36}	216,0	64,38	64,37	64,56	64,93
H_{22}	22,0	6,55	6,83	6,74	6,71
N	14,0	4,17	—	—	—
O_6	48,0	14,32	—	—	—
Cl	35,5	10,58	—	—	—
	335,5	100,00.			

Diese Zahlen führen zu der Formel C_{36} H_{21} NO_6, H Cl.

Jodwasserstoffsaures Codeïn. — Man erhält dasselbe durch Auflösen von Codeïn in heifser Jodwasserstoffsäure und Erkaltenlassen. Es wird in langen glänzenden Nadeln abgesetzt, die die ganze Flüssigkeit erfüllen, wenn dieselbe hinreichend concentrirt war. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, indem es ungefähr das 60fache seines Gewichts erfordert, dagegen viel leichter in kochendem. Die concentrirte Lösung wird durch Ammoniak nach einiger Zeit gefällt. Die Analyse bot keine Schwierigkeiten :

I. 6,336 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 11,190 Kohlensäure und 3,247 Wasser.

II. 5,801 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 10,347 Kohlensäure und 2,977 Wasser.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{36}	216,0	48,60	48,16	48,64
H_{24}	24,0	5,40	5,69	5,70
N	14,0	3,15	—	—
O_8	64,0	14,45	—	—
J	126,3	28,40	—	28,22.
	444,3	100,00.		

Die Formel des bei 100° getrockneten Salzes ist demnach C_{36} H_{21} NO_6, H J + 2 HO.

Schwefelsaures Codeïn. — Krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, oder beim freiwilligen Verdunsten in glatten vierseitigen Prismen. Es löst sich in 30 Theilen kaltem Wasser und sehr leicht in der Wärme. In reinem Zustande reagirt es neutral; es hält indefs leicht eine geringe Menge von Säure zurück, die durch wiederholte Krystallisation entfernt werden kann. Zur Analyse I. diente ein Salz, das blofs einmal umkrystallisirt worden war und daher einen Ueberschufs von Säure gegeben hat.

Das bei 100° getrocknete Salz gab folgende Resultate :

I. 5,564 Grs. gaben 12,536 Kohlensäure und 3,270 Wasser; 9,540 Grs. gaben 3,265 schwefelsauren Baryt.

II. 5,677 Grs. gaben 12,831 Kohlensäure und 3,324 Wasser; 10,826 Grs. gaben 3,650 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{36}	216	62,07	61,44	61,64
H_{22}	22	6,39	6,52	6,50
N	14	4,03	—	—
O_7	56	16,03	—	—
SO_3	40	11,49	11,75	11,54.
	348	100,00.		

Das krystallisirte Salz verlor bei 100° 11,30 pC. Wasser. Diefs entspricht 5 Aeq., wonach 11,45 pC. hätten gefunden werden sollen. Die Formel des krystallisirten Salzes ist daher C_{36} H_{21} NO_6, HO, SO_3 + 5 HO.

Salpetersaures Codeïn. — Man erhält dasselbe, indem man zu gepulvertem Codeïn einen Ueberschufs von Salpetersäure von 1,060 spec. Gew. setzt. Hierbei ist ein Ueberschufs sorgfältig zu vermeiden, indem die Base dadurch mit Leichtigkeit unter Bildung eines Substitutionsproductes zersetzt wird. Das salpetersaure Salz löst sich leicht in kochendem Wasser und setzt sich beim Erkalten in kleinen prismatischen Krystallen

ab. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es und giebt beim Erkalten eine braune harzartige Masse; bei einer höheren Temperatur wird es schnell zersetzt und hinterläfst eine compacte, schwerverbrennliche Kohle.

Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel

$$C_{36}\ H_{21}\ NO_6,\ HO,\ NO_5.$$

6,360 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 13,854 Kohlensäure und 3,746 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	59,66	59,40
H_{22}	22	6,07	6,54
N_2	28	7,73	—
O_{12}	96	26,54	—
	362	100,00.	

Phosphorsaures Codeïn. — Es scheinen verschiedene Verbindungen des Codeïns mit Phosphorsäure zu existiren; ich habe blofs diejenige näher untersucht, die durch Sättigung von dreibasischer Phosphorsäure mit Codeïn erhalten wird. Man bekommt auf diese Weise eine Flüssigkeit, die nach dem Eindampfen zu einem geringen Volum für sich nicht krystallisirt, aber sogleich Krystalle ausscheidet, wenn man starken Alkohol hinzufügt. Man erhält das Salz auf diese Weise in schönen Schuppen oder in kurzen dicken Prismen. Es löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Die Analyse gab folgende, mit der Formel $C_{36}\ H_{21}\ N\ O_6$, HO, 2 HO, PO_5 übereinstimmende Zahlen.

6,343 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 12,618 Kohlensäure und 3,708 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	54,27	54,25
H_{24}	24	6,03	6,49
N	14	3,52	—
O_9	72	18,09	—
PO_5	72	18,09	—
	398	100,00.	

6,911 Grs. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,434 Wasser = 6,27 pC. Drei Aeq. Wasser entsprechen 6,35 pC. Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach C_{36} H_{21} NO_6, HO, 2 HO, PO_5 + 3 HO.

Oxalsaures Codeïn. — Dasselbe setzt sich beim Erkalten der heifsgesättigten Lösung in kurzen Prismen und zuweilen in Schuppen ab. Es erfordert bei 15°,5 30 Theile Wasser zur Lösung, und ungefähr die Hälfte seines Gewichts bei 100°. Bei 100° verliert es Krystallwasser, bei 121° wird es braun und bei noch höherer Temperatur gänzlich zersetzt.

6,073 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 14,739 Kohlensäure und 3,608 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{38}	228	66,28	66,19
H_{22}	22	6,39	6,60
N	14	4,07	—
O_{10}	80	23,26	—
	344	100,00.	

10,050 Grs. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,704 Grs. Wasser = 7,00 pC., entsprechend 3 Aeq. Wasser, die 7,27 pC. verlangen. Die Formel des krystallisirten Salzes ist demnach C_{36} H_{21} NO_6, HO, C_2 O_3 + 3 HO.

Schwefelcyanwasserstoffsaures Codeïn. — Dieses Salz ist bereits von Dollfus analysirt worden; ich habe die Analyse wiederholt und Resultate erhalten, die von den seinigen etwas abweichen. Man erhält es mit Leichtigkeit, indem man eine Lösung von salzsaurem Codeïn mit einer Lösung von Schwefelcyankalium mischt; es setzt sich in schönen sternförmig gruppirten Nadeln ab.

6,164 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 14,285 Kohlensäure und 3,543 Wasser.

7,444 Grs. gaben, mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, 4,899 Grs. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $C_{36}H_{21}NO_6$, HC_2NS_2, wie die folgende Berechnung, der ich die Resultate von Dollfus beigefügt habe, zeigt.

	berechnet		gefunden Dollfus	
C_{38}	228	63,68	62,30	63,20
H_{22}	22	6,14	6,13	6,38
N_2	28	7,82	—	—
O_6	48	13,43	—	—
S_2	32	8,93	—	9,04.

11,613 Grs. des krystallisirten Salzes verloren bei 100° 0,288 Wasser = 2,47 pC., entsprechend 1 Aeq. Wasser, was 2,45 pC. der Berechnung nach verlangt.

In der Analyse von Dollfus ist offenbar ein Verlust an Kohlenstoff, da die Resultate sowohl mit der Zusammensetzung der Base, als ihrer übrigen Salze unvereinbar sind. In derselben Abhandlung giebt Dollfus eine Bestimmung der Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Fällung mittelst Silberoxydlösung, deren Resultate besser mit der oben angeführten Formel, als mit der seinigen stimmen.

Codeïnplatinchlorid. — Setzt man zu einer mäfsig concentrirten Lösung von salzsaurem Codeïn eine Lösung von Platinchlorid, so erhält man einen blafsgelben, pulverförmigen Niederschlag. Läfst man denselben einige Zeit in der Flüssigkeit stehen, oder sammelt ihn, besser noch, auf einem Filter und erhält ihn feucht, so verändert er sehr bald sein Ansehen; es bilden sich dunklere Flecken und nach und nach wird er in eine Masse krystallinischer Körner von orangegelber Farbe verwandelt. Die abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Stehen eine geringe Quantität gröfserer Krystallkörner. Die erwähnte Veränderung ist nicht immer vollständig. Versetzt man eine verdünntere Codeïnlösung mit Platinchlorid, so tritt nicht sogleich eine Fällung ein, aber nach kurzer Zeit setzt sich das Salz in

büschelförmig gruppirten, feinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Das Salz löst sich in heifsem Wasser und setzt sich beim Erkalten zum Theil in Körnern, zum Theil als Pulver ab. Bei diesem Vorgang erleidet es indefs eine theilweise Zersetzung und ich habe beobachtet, dafs es beim längeren Kochen mit einem Ueberschufs von Platinchlorid gänzlich zersetzt wird. Ich habe dieses Verhalten noch nicht weiter verfolgt. Ich versuchte anfangs das Salz durch Lösen in Wasser und in Weingeist, in welchem es ebenfalls löslich ist, zu reinigen. Das so gereinigte Salz gab sehr abweichende Resultate; dagegen erhielt ich durch Fällung in der Kälte bei Vermeidung eines Ueberschusses von Platinchlorid ein Salz, das sehr übereinstimmende Zahlen gab.

Das Salz hält nach dem Trocknen bei 100° 1 Aeq. Wasser zurück. Es verliert dasselbe bei 121°, wobei es zum Theil zersetzt wird, Säure entläfst und eine braune Farbe annimmt. Folgendes sind die Resultate der Analyse :

I. 7,240 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 11,072 Kohlensäure und 2,925 Wasser.

II.	9,394 Grs.	gaben	14,593	Kohlensäure	und 3,912	Wasser.
III.	7,648 „	„	11,694	„	„ 3,450	„
IV.	6,665 „	„	10,230	„	„ 2,835	„
V.	7,383 „	„	11,372	„	„ 3,304	„
I.	7,247 „	„	1,400	Platin	= 19,31	pC.
II.	10,030 „	„	1,920	„	= 19,14	„
III.	9,775 „	„	1,850	„	= 18,92	„
IV.	10,471 „	„	2,020	„	= 19,32	„
V.	8,428 „	„	1,600	„	= 18,98	„
VI.	6,790 „	„	1,296	„	= 19,08	„
VII.	5,052 „	„	0,960	„	= 19,00	„

	berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C_{36}	216	42,70	41,70	42,36	41,70	41,80	42,00	—	—
H_{23}	23	4,47	4,49	4,62	5,01	4,72	4,97	—	—
N	14	2,72	—	—	—	—	—	—	—
O_7	56	10,94	—	—	—	—	—	—	—
Cl_3	106,5	20,61	—	—	—	—	—	—	—
Pt	98,7	19,19	19,31	19,14	18,92	19,32	18,98	19,08	19,00.

Das lufttrockne Salz gab beim Trocknen bei 100° folgende Resultate :

14,845 Grs. verloren 0,770 Wasser = 5,11 pC.

14,546 „ „ 0,758 „ = 5,20 „

Diefs entspricht 3 Aeq. Wasser, die der Berechnung nach 4,99 pC. verlangen. Das krystallisirte Salz wird daher durch die Formel C_{36} H_{21} NO_6, H Cl + Pt Cl_2 + 4 HO ausgedrückt.

Das Codeïn liefert noch eine Menge krystallisirbarer Salze, die ich nicht weiter untersucht habe. Das chromsaure Salz wird mit Leichtigkeit in schönen gelben Nadeln erhalten. Mit Quecksilberchlorid bildet das Codeïn einen weifsen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol löslich ist und sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten in sternförmig gruppirten Krystallen abscheidet. Mit Palladiumchlorür erhält man einen gelben Niederschlag, der beim Kochen unter Abscheidung von Palladium zersetzt wird. Weinsaures und cyanwasserstoffsaures Codeïn sind unkrystallisirbar.

Zersetzungsproducte des Codeïns.

III. Einwirkung von Schwefelsäure.

Amorphes Codeïn. — Löst man Codeïn in einem Ueberschufs von mäfsig concentrirter Schwefelsäure und digerirt die Lösung auf dem Sandbade, so nimmt dieselbe nach und nach eine dunkele Farbe an, und giebt nun mit kohlensaurem Natron einen Niederschlag, was die Codeïnsalze nicht thun.

Der so erhaltene Niederschlag ist modificirtes oder amorphes Codeïn, ähnlich dem amorphen Chinin, das durch eine gleiche Behandlung erhalten wird. Durch vorsichtige Regulirung der Temperatur kann das amorphe Codeïn rein erhalten werden, doch ist es weder so beständig, noch eine so bestimmt ausgesprochene Verbindung, als das Chinoïdin. Nachdem die Behandlung einige Zeit fortgesetzt worden ist, fällt man mit kohlensaurem Natron. Der erhaltene graue Niederschlag wird gewaschen, in Alkohol gelöst und aus der Lösung mittelst Wasser wieder gefällt. So gereinigt bildet das amorphe Codeïn ein graues Pulver mit mehr oder weniger grünem Schein; es löst sich nicht in Wasser, mit Leichtigkeit in Alkohol und wird aus letzterer Lösung durch Aether gefällt. Bei 100° schmilzt es zu einer schwarzen harzigen Masse. In Säuren löst es sich mit Leichtigkeit und bildet mit denselben amorphe Salze, die beim Verdunsten zu braunen Harzen eintrocknen.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

I. 5,400 Grs. gaben 14,240 Kohlensäure und 3,663 Wasser.
II. 4,532 „ „ 12,054 „ „ 2,781 „ .

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{36}	72,24	71,92	72,53
H_{21}	7,02	7,53	6,84
N	4,68	—	—
O_6	16,06	—	—
	100,00.		

Diese Zahlen stimmen hinlänglich genau mit denen für Codeïn gefundenen überein, um zu zeigen, dafs diese Substanz durch dieselbe Formel dargestellt wird. Es mufs zugleich bemerkt werden, dafs die Veränderung beim amorphen Codeïn nicht stehen bleibt, wie der Ueberschufs von Kohlenstoff und der Ausfall an Wasserstoff in der zweiten Analyse zeigt. In der That wird durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure ein

tiefgrünes Pulver erhalten, das Schwefel enthält und in seinen Haupteigenschaften mit dem Sulphomorphid Arppe's und dem entsprechenden Sulphonarcotid von Laurent und Gerhardt übereinkommt.

IV. Einwirkung von Salpetersäure.

Nitrocodeïn. — Setzt man zu gepulvertem Codeïn starke Salpetersäure, so tritt beim Erwärmen eine heftige Reaction ein; salpetrige Säure wird in grofser Menge entwickelt und die Lösung nimmt eine rothe Farbe an. Dampft man die Lösung im Wasserbade ein, so bleibt eine gelbe harzige Masse, die sich in Ammoniak und Kali mit rother Farbe löst *). Wird die Salpetersäure von hinreichender Verdünnung genommen, so erhält man ein anderes Resultat. Es bildet sich eine Nitrobase, der ich den Namen *Nitrocodeïn* gebe.

Die Darstellung dieser Substanz ist nicht leicht, da dieselbe bei fortgesetzter Behandlung mit selbst sehr verdünnter Salpetersäure schnell zerstört wird. Sie gelingt am besten bei Anwendung einer Säure von 1,060 spec. Gew. Letztere wird in einem Kolben schwach, nicht bis zum Sieden erhitzt und feingepulvertes Codeïn zugefügt, während man das Gemisch bei gelinder Temperatur erhält. Nach einigen Minuten giefst man eine kleine Menge der Lösung in ein Glas und setzt einen Ueberschufs von Ammoniak hinzu; entsteht kein Niederschlag, so fährt man fort zu erwärmen. Nach einiger Zeit nimmt man wieder eine Quantität heraus, prüft wie vorher und setzt diese Prüfungen fort, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr an Menge zunimmt. Die Flüssigkeit wird dann sogleich mit Ammoniak gesättigt und schnell bewegt, worauf ein dicker Niederschlag von Nitrocodeïn entsteht. Die Einwirkung geht sehr

---

*) Die Constitution und Eigenschaften dieser Substanz sollen in einer später folgenden Abhandlung beschrieben werden.

schnell vor sich und ist in wenigen Minuten beendigt, so dafs der Experimentator sehr Acht auf die Zeit haben mufs, um den Punkt richtig zu treffen, wo die Flüssigkeit mit Ammoniak zu sättigen ist. Es entwickeln sich keine rothen Dämpfe; letztere sind immer ein Zeichen, dafs die Einwirkung zu weit gegangen und dafs ein Theil des Codeïns in die bereits erwähnte rothe Substanz übergegangen ist. Man thut daher wohl, die Operation zu unterbrechen, ehe die ganze Menge des Codeïns zersetzt ist; doch selbst bei der gröfsten Sorgfalt kann die Bildung einer geringen Menge der harzartigen Substanz nicht vermieden werden, deren Gegenwart sich durch die dunkele Farbe zu erkennen giebt, welche die Flüssigkeit beim Sättigen mit Ammoniak annimmt.

Beim Zusatz von Ammoniak fällt das Nitrocodeïn in kleinen silberglänzenden Blättchen, die einen Stich in's Gelbe haben, nieder. Man reinigt es durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Fällen mit Ammoniak, wodurch aller Farbstoff und das etwa vorhandene unveränderte Codeïn entfernt wird. Hierauf wird es aus verdünntem Alkohol oder einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirt.

Das Nitrocodeïn krystallisirt aus Alkohol in Form von dünnen seidenglänzenden, hellrehfarbenen Nadeln, die sich beim Trocknen zu einer seidenglänzenden Masse verfilzen. Aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man es durch freiwillige Verdunstung in gelben seidenglänzenden Krystallen, die sich unter dem Mikroscop als 4seitige Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung erkennen lassen. Das Nitrocodeïn löst sich in geringer Menge in heifsem Wasser und wird daraus beim Erkalten in kleinen Krystallen abgesetzt. Es löst sich reichlich in heifsem Alkohol und nur wenig in Aether. Mit Säuren bildet es lösliche, neutral reagirende Salze, aus denen Ammoniak oder Kali die Basis als krystallinisches Pulver abscheiden. Beim vorsichtigen Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Bei höherer Temperatur

wird es plötzlich ohne Flamme zersetzt und hinterläfst eine dichte Kohle.

Die Analyse lieferte folgende Resultate : Nro. I ist von einer Portion der Basis, die ich mittelst Ammoniak gefällt, ehe ich die Neigung derselben kannte, Codeïn mit sich nieder zu reifsen, und hat defshalb einen geringen Ueberschufs an Kohlenstoff und Wasserstoff gegeben; die übrigen Analysen sind mit reiner Basis ausgeführt. Das krystallisirte Nitrocodeïn enthält kein Wasser.

I. 5,748 Grs. Nitrocodeïn, bei 100° getrocknet, gaben 13,301 Kohlensäure und 3,128 Wasser.

II. 5,523 Grs. gaben 12,724 Kohlensäure und 2,887 Wasser.

III. 4,463 „ „ 10,226 „ „ 2,377 „

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{36}	216	62,79	63,10	62,83	62,49
H_{20}	20	5,81	6,04	5,80	5,91
N_2	28	8,11	—	—	—
O_{10}	80	23,29	—	—	—
	344	100,00.			

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$, die sich von der des Codeïns durch Substitution von 1 Aeq. H durch NO_4 ableiten läfst. Sie wurde noch bestätigt durch die Analyse des Platindoppelsalzes, die 17,88 pC. Platin ergab, was einem Atomgewicht von 345,8 entspricht. Das berechnete Atomgewicht ist 344.

Salzsaures Nitrocodeïn. — Das Nitrocodeïn löst sich mit Leichtigkeit in Salzsäure und die Lösung liefert beim Eindampfen salzsaures Salz in der Form einer harzigen, nicht krystallisirbaren Masse.

Schwefelsaures Nitrocodeïn. — Wird in concentrisch gruppirten Nadeln erhalten, die vollkommen neutral reagiren und in heifsem Wasser sehr löslich sind.

4,687 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 1,383 schwefelsauren Baryt.

Diefs entspricht der Formel C_{36} H_{20} (NO_4) NO_4, HO, SO_3.

	berechnet		gefunden
Nitrocodeïn	344	—	—
Wasser	9	—	—
Schwefelsäure	40	10,17	10,13
	393.		

Oxalsaures Nitrocodeïn. — Krystallisirt in schönen gelben kurzen Prismen, die sich mit Leichtigkeit in Wasser lösen.

Nitrocodeïnplatinchlorid. — Dasselbe fällt aus der Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid in Form eines gelben, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers. Die Analyse gab folgende Resultate :

8,113 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 11,635 Kohlensäure und 2,987 Wasser.

9,392 Grs. gaben 1,68 Platin.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	39,25	39,11
H_{21}	21	3,81	4,09
N_2	28	5,08	—
O_{10}	80	14,58	—
Cl_3	106,5	19,35	—
Pt	98,7	17,93	17,88
	550,2	100,00.	

8,670 Grs. des gefällten Salzes, das durch längeres Liegen an der Luft getrocknet worden war, verloren bei 100° 0,569 Grs. Wasser, entsprechend 6,56 pC.

Vier Aequivalente Wasser erfordern 6,14 pC. Die Formel des Salzes ist daher C_{36} H_{20} (NO_4) NO_4, H Cl, Pt Cl_2 + 4 HO.

Wird Nitrocodeïn im Wasserbade mit Schwefelammonium behandelt, so nimmt die Lösung unter Abscheidung von Schwefel nach und nach eine dunkele Farbe an. Wenn die Einwirkung

beendigt ist, giebt Ammoniak mit der filtrirten Flüssigkeit einen braunen amorphen Niederschlag, der nach Auflösung in Salzsäure und Kochen mit Thierkohle durch Fällung mit Ammoniak eine hellgelbe Basis liefert. Die so erhaltene Substanz ist sehr verschieden von Nitrocodeïn, sie ist aufserordentlich löslich in Alkohol und wird daraus als amorphes Pulver abgesetzt. Nur ein einziges Mal erhielt ich deutliche braune Krystalle; doch war die Menge zu klein, um eine genauere Untersuchung zu gestatten. Die amorphe Substanz gab keine befriedigende Resultate, und da ihre Darstellung sehr mühsam ist, so habe ich sie nicht weiter untersucht. Nach dem, was wir von den übrigen, auf gleiche Weise entstandenen Basen wissen, müfste sie die Formel C_{36} H_{22} N_2 O_6 besitzen und den Namen *Azocodeïn* erhalten.

V. Einwirkung von Brom auf Codeïn.

Bromcodeïn. — Um dasselbe zu erhalten, setzt man zu feingepulvertem Codeïn nach und nach in kleinen Mengen Bromwasser. Die Basis wird rasch gelöst; die Mischung verliert die Farbe des Broms und nimmt eine eigenthümliche characteristisch rothe Farbe an. Nachdem eine gewisse Menge Brom zugesetzt worden ist, erscheinen kleine Krystalle von bromwasserstoffsaurem Bromcodeïn; man bemerkt dieselben indefs blofs, wenn die wässerige Lösung des Broms vollkommen gesättigt war, und sie werden auch dann nur in geringer Menge abgesetzt, während der gröfste Theil in Lösung bleibt. Sobald sich die ganze Menge des Codeïns gelöst hat, setzt man Ammoniak hinzu, wodurch das Bromcodeïn augenblicklich in Form eines silberweifsen Pulvers gefällt wird. In diesem Zustand enthält es eine geringe Menge unverändertes Codeïn. Es wird auf einem Filter gesammelt, verschiedene Mal mit kaltem Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und zuletzt aus Alkohol krystallisirt. Das Bromcodeïn ist in kaltem Wasser kaum löslich,

etwas mehr in heifsem, und wird aus letzterem beim Erkalten in kleinen 2flächig zugeschärften Prismen abgesetzt. Es löst sich leicht in Alkohol, namentlich in heifsem, und läfst sich am besten aus einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser krystallisirt erhalten. Die Krystalle desselben sind stets nur klein, aber blendend weifs. In Aether ist es kaum löslich. Der Hitze ausgesetzt schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die etwas über ihrem Schmelzpunkt zerstört wird. Es löst sich in kalter Schwefelsäure und wird beim Erhitzen mit derselben dunkel gefärbt. Von Salpetersäure wird es angegriffen, doch weniger schnell, als Codeïn selbst.

Es hat grofse Schwierigkeit, das Bromcodeïn vollständig vom nicht veränderten Codeïn zu trennen. Die erste Analyse hat defshalb einen Ueberschufs von Kohlenstoff gegeben.

I. 6,119 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 12,941 Kohlensäure und 3,000 Wasser.

II. 5,940 Grs. gaben 12,461 Kohlensäure und 2,910 Wasser. 5,268 Grs. gaben 2,663 Bromsilber.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{36}	216	57,14	57,67	57,21
H_{20}	20	5,29	5,44	5,44
Br	80	21,16	—	21,50
N	14	3,70	—	—
O_6	48	12,71	—	—
	378	100,00.		

Die Formel ist daher $C_{36}H_{20}BrNO_6$. Das Bromcodeïn verbindet sich mit Wasser in zwei verschiedenen Verhältnissen, wie die folgenden Bestimmungen zeigen :

11,784 Grs. krystallisirtes Bromcodeïn verloren bei 100° 0,273 = 2,32 pC.

9,308 Grs. krystallisirtes Bromcodeïn verloren bei 100° 0,623 = 6,69 pC.

24*

7,707 Grs. krystallisirtes Bromcodeïn verloren bei 100° 0,512 Wasser = 6,64 pC.

Die erste dieser Zahlen entspricht genau 1 Aeq. Wasser, wonach die Berechnung 2,32 pC. verlangt. Die andern geben 3 Aeq., wofür die Berechnung 6,66 pC. verlangt. Ich weifs mich nicht mehr zu erinnern, wie das zur ersten Bestimmung verwandte Bromcodeïn erhalten worden ist, doch meine ich, dafs es genau in derselben Weise, wie das übrige dargestellt sey.

Salzsaures Bromcodeïn wird in sternförmig gruppirten Nadeln erhalten, die denen des salzsauren Codeïns sehr ähnlich sehen.

Bromwasserstoffsaures Bromcodeïn. — Dieses Salz sind die bei der Bereitung des Bromcodeïns erwähnten Krystalle. Es löst sich wenig in kaltem, sehr leicht in heifsem Wasser und wird aus letzterem in Form von kleinen prismatischen Krystallen abgesetzt. Es enthält 2 Aeq. Wasser, die bei 100° nicht ausgetrieben werden.

8,424 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 13,956 Kohlensäure und 3,985 Wasser.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	45,28	45,18
H_{23}	23	4,84	5,25
Br_2	160	33,54	—
N	14	2,93	—
O_8	64	13,41	—
	477	100,00.	

Die Formel des Salzes ist daher $C_{36} H_{20} Br NO_6$, H Br + 2 HO.

Bromcodeïnplatinchlorid wird als hellgelber, in Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag erhalten.

8,126 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 1,380 Grs. Platin = 16,98 pC. Die Formel $C_{36} H_{20} Br NO_6$, H Cl, Pt Cl_2 verlangt 16,89 pC.

Tribromcodeïn. — Führt man, nachdem das Codeïn in Bromcodeïn übergegangen ist, mit dem Zusatz von Bromlösung fort, so findet eine weitere Einwirkung statt und es entsteht ein glänzend gelber Niederschlag, der sich anfangs in der Flüssigkeit wieder auflöst, nach einiger Zeit aber bleibend wird und langsam zunimmt, bis endlich auf Zusatz von Brom kein Niederschlag mehr entsteht. Läfst man die Flüssigkeit hierauf einen Tag lang stehen, so bringt Brom von Neuem einen Niederschlag hervor. Die Fällung kann mehrere Tage lang wiederholt werden; der entstehende Niederschlag ist in jeder Beziehung dem vorhergehenden gleich. Der auf diese Weise erhaltene gelbe Niederschlag ist bromwasserstoffsaures Tribromcodeïn. Es wird auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, in dem es nur wenig löslich ist. Um die Basis zu erhalten, löst man den Niederschlag in verdünnter Salzsäure und versetzt mit Ammoniak, wodurch das Tribromcodeïn sogleich als ein flockiges Pulver gefällt wird, das zuerst mit Wasser gewaschen und hierauf durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird.

Das so erhaltene Tribromcodeïn bildet einen schweren weifsen Niederschlag, der vollkommen amorph ist und nach dem Trocknen eine mehr oder weniger graue Farbe besitzt. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, aber leicht löslich in Alkohol. In Salzsäure löst es sich in der Kälte nur wenig, mehr beim Erwärmen. Hierbei wird es indefs zum Theil zersetzt, indem eine geringe Quantität stets unlöslich zurückbleibt. Beim Erhitzen auf Platinblech wird es braun. Bei seinem Schmelzpunkt zersetzt es sich vollkommen, wobei eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt.

Das zur Analyse verwandte Tribromcodeïn war durch wiederholte Lösung in Alkohol und Fällung mit Aether gereinigt worden. Es gab folgende Resultate :

8,014 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 11,665 Kohlensäure und 2,645 Wasser.

3,55 Grs. gaben 3,727 Bromsilber.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	40,27	39,69
H_{18}	18	3,35	3,66
Br_3	240	44,77	44,68
N	14	2,61	—
O_6	48	9,00	—
	536	100,00.	

Diese Resultate stimmen hinlänglich gut mit der Formel $C_{36}H_{18}Br_3NO_6$, wonach das Tribromcodeïn aus dem Codeïn durch Vertretung von 3 Aeq. Wasserstoff durch Brom entstanden ist. Diese Formel wird noch durch die weiter unten folgende Analyse des Platindoppelsalzes bestätigt.

In allen bis jetzt bekannten Fällen sind durch die Substitution von 3 Aequivalenten Wasserstoff durch Brom in einer Basis die basischen Eigenschaften derselben verloren gegangen; das Tribromcodeïn ist aber noch eine Basis, obschon eine sehr schwache. Die Salze derselben sind in Wasser sämmtlich nur wenig löslich und amorph, und da es unmöglich ist, sich von der Reinheit derselben zu überzeugen, so habe ich die Untersuchung derselben nicht weiter fortgesetzt.

Salzsaures Tribromcodeïn. — Wird durch Lösen der Basis in heifser verdünnter Salzsäure erhalten und setzt sich beim Erkalten als ein amorphes Pulver ab.

Bromwasserstoffsaures Tribromcodeïn. — Dieses Salz setzt sich bei der Bereitung des Tribromcodeïns ab. Es ist ein glänzend gelbes Pulver, vollkommen amorph und in kaltem Wasser nur wenig löslich. Beim Erwärmen löst sich eine gröfsere Menge und setzt sich beim Erkalten wieder unverändert ab.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 7,501 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 8,868 Kohlensäure und 1,915 Wasser.

II. 6,840 Grs. von einer anderen Darstellung gaben 8,072 Kohlensäure und 1,767 Wasser.

3,762 Grs. gaben 4,865 Bromsilber.

	berechnet		gefunden	
C_{72}	432	32,84	32,24	32,18
H_{39}	39	2,96	2,83	2,86
B_{9}	720	54,75	—	55,03
N_{2}	28	2,12	—	—
O_{12}	96	7,33	—	—
	1315	100,00.		

Diese Zahlen stimmen am nächsten mit der Formel $2\ (C_{36}\ H_{18}\ Br_3\ NO_6) + 3\ H\ Br$. Sie zeigen zwar einen geringen Ausfall sowohl an Kohlenstoff als an Wasserstoff und einen Ueberschufs von Brom; es kann indefs keine andere vollkommen stimmende Formel gefunden werden und die Uebereinstimmung der Resultate der Analyse von mehreren, zu verschiedenen Zeiten bereiteten Portionen lassen keinen Zweifel daran, dafs obiges die wahre Zusammensetzung ist, und aller Wahrscheinlichkeit nach liegt die Ursache der Abweichung in einem geringen Ueberschufs von Bromwasserstoffsäure, den das Salz zurückhält. Die Zusammensetzung ist sehr bemerkenswerth und es ist mir nicht bekannt, dafs ein ähnliches Salz früher beobachtet worden ist.

Tribromcodeïnplatinchlorid. — Dasselbe wird aus der salzsauren Lösung von Tribromcodeïn durch Platinchlorid in Form eines braungelben, in Wasser und Alkohol löslichen Pulvers erhalten.

5,142 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 0,669 Platin = 13,07 pC. Die Formel $C_{36}\ H_{18}\ Br_3\ NO_6,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$ verlangt 13,29 pC. Platin.

Ich habe Grund zu glauben, dafs die Wirkung des Broms auf Codeïn nicht mit der Bildung der oben beschriebenen Basis

beendigt ist; indefs boten die weiteren Producte kein hinreichendes Interesse, um mich zur Fortsetzung meiner Untersuchung in dieser Richtung zu veranlassen. Ohne Zweifel existirt auch ein Dibromcodeïn $C_{36} H_{19} Br_2 NO_6$, doch bin ich demselben nie begegnet und habe auch keine besonderen Versuche gemacht, es zu erhalten.

Einwirkung des Chlors auf Codeïn.

Man sollte vermuthen, dafs das Verhalten des Chlors gegen Codeïn ganz dasselbe, wie das des Broms sey; diefs ist indefs nicht der Fall, da anstatt einer einfachen Einwirkung sogleich verschiedene Producte erhalten werden. Leitet man einen Strom von Chlorgas durch eine wässerige Lösung von Codeïn, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine braune Farbe an, die bald sehr dunkel und fast schwarz wird. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak eine amorphe, harzartige Basis. Mit Chlorwasser wird die Lösung ebenfalls schnell braun, und Ammoniak fällt aus derselben einen gleichen Niederschlag. Da es keine Methode giebt, zu bestimmen, wann die Einwirkung vollendet ist, so habe ich die Producte nicht untersucht. Ich erhielt ein besseres Resultat mit chlorsaurem Kali, das mir eine dem Bromcodeïn entsprechende Basis lieferte.

Chlorcodeïn. — Zur Darstellung desselben löst man eine hinreichende Menge Codeïn in überschüssiger verdünnter Salzsäure und setzt zu der bis 65 oder 70° erwärmten Lösung unter Umrühren feingepulvertes chlorsaures Kali. Von Zeit zu Zeit wird eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak versetzt und die Einwirkung so lange fortgesetzt, bis ein Niederschlag entsteht, worauf die ganze Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschufs von Ammoniak gefällt wird. Das gute Gelingen dieser Darstellung erfordert dieselbe Vorsicht, wie die Bereitung von Nitrocodeïn. Wird die Einwirkung nicht zur rechten Zeit unterbrochen, so erhält man weitere Zersetzungs-

producte. Die stattfindende Reaction läfst sich durch folgende Gleichung darstellen :

$$3\,(C_{36}\,H_{21}\,NO_6,\,H\,Cl) + 3\,H\,Cl + KO,\,Cl\,O_5 = K\,Cl + 6\,HO + 3\,(C_{36}\,H_{20}\,Cl\,NO_6,\,H\,Cl).$$

Das Chlorcodeïn wird in der Form eines silberglänzenden, krystallinischen Pulvers gefällt, das dem Bromcodeïn sehr ähnlich sieht; gewöhnlich besitzt es eine gelbliche Farbe und die Flüssigkeit, aus der es sich abgesetzt hat, ist durch die Gegenwart einer geringen Menge weiterer Zersetzungsproducte dunkel roth gefarbt. Es hält auch eine geringe Menge Codeïn zurück, von der es durch Lösen in Salzsäure, Kochen mit Thierkohle und Fällen mit Ammoniak gereinigt wird; zuletzt wird es aus einer heifsen weingeistigen Lösung krystallisirt.

In seinen allgemeinen Eigenschaften hat das Chlorcodeïn grofse Aehnlichkeit mit dem Bromcodeïn, und zwar so sehr, dafs man beide leicht mit einander verwechseln kann. Es ist in heifsem Wasser nur wenig löslich, und wird beim Erkalten daraus in kleinen Prismen abgesetzt, die scheinbar mit den Krystallen des Bromcodeïns isomorph sind. Es löst sich mit Leichtigkeit in starkem Alkohol, namentlich in der Wärme; dagegen nur wenig in Aether. Es löst sich in Schwefelsäure in der Kälte ohne Veränderung; beim Erhitzen tritt Schwärzung ein. Salpetersäure löst es auf und zersetzt es beim Kochen, doch widersteht es der Zersetzung viel länger, als das Codeïn. Es entwickeln sich rothe Dämpfe neben eigenthümlichen, sehr stechend riechenden Gasen.

Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 6,425 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 15,315 Kohlensäure und 3,601 Wasser.

II. 6,162 Grs. gaben 14,597 Kohlensäure und 3,372 Wasser. 5,030 Grs. gaben 2,100 Chlorsilber.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{36}	216	64,76	65,00	64,62
H_{20}	20	5,99	6,22	6,08
Cl	35,5	10,64	—	10,32
N	14	4,19	—	—
O_6	48	14,42	—	—
	333,5	100,00.		

Die krystallisirte Basis enthält Wasser, das bei 100° fortgeht.

7,67 Grs. verloren 0,551 Wasser = 7,18 pC.

9,82 „ „ 0,740 „ = 7,53 „

Drei Aequivalente Wasser erfordern der Rechnung nach 7,48 pC.; die Formel der krystallisirten Basis ist daher

$$C_{36} H_{20} Cl NO_6 + 3 HO.$$

Die Salze des Chlorcodeïns sind denen des Bromcodeïns so ähnlich, dafs ich es nicht für nöthig gehalten habe, mehr als eins oder zwei derselben zu untersuchen.

Salzsaures Chlorcodeïn. — Krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die sich mit Leichtigkeit in Wasser lösen.

Schwefelsaures Chlorcodeïn. — Dasselbe setzt sich aus der heifs gesättigten Lösung in sternförmig gruppirten kurzen Prismen ab, die sich sehr leicht in heifsem Alkohol und Wasser lösen.

10,874 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 0,953 Wasser und 3,078 schwefelsauren Baryt.

	berechnet		gefunden
Chlorcodeïn	333,5	79,63	79,34
Schwefelsäure	49,0	11,75	11,90
Wasser	36,0	8,62	8,76
	418,5	100,00	100,00.

Chlorcodeïn-Platinchlorid. — Wird auf gewöhnliche Weise als ein hellgelber, in Wasser kaum löslicher Niederschlag erhalten. Die Analyse gab folgende Resultate :

7,212 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 10,656 Kohlensäure und 2,655 Wasser.

8,793 Grs. gaben 1,608 Platin.

	berechnet		gefunden
C_{36}	216	40,02	40,30
H_{21}	21	3,89	4,09
N	14	2,59	—
O_6	48	8,91	—
Cl_4	142	26,31	—
Pt	98,7	18,28	18,29
	539,7	100,00.	

Wirkung des Cyans auf Codeïn.

Dicyancodeïn. — Leitet man in eine möglichst concentrirte alkoholische Lösung von Codeïn Cyangas, so wird dasselbe mit Schnelligkeit absorbirt, und die Flüssigkeit nimmt anfangs eine gelbe, bei fortgesetzter Einwirkung eine braune Farbe an. Wird die Lösung hierauf einige Zeit sich selbst überlassen, so verschwindet der Geruch nach Cyangas und wird durch den der Blausäure ersetzt, während sich allmälig Krystalle absetzen. Um die neue Verbindung in hinreichender Menge zu erhalten, ist es am besten, dafs man einen langsamen Strom von Cyangas unterhält. Wird die Operation auf diese Weise geleitet, so setzen sich während derselben reichliche Mengen von Krystallen ab. Dieselben werden auf ein Filter geworfen und mit einer geringen Menge Alkohol gewaschen. Setzt man das Filtrat von Neuem der Einwirkung des Cyangases aus, so erhält man eine weitere Ausscheidung von Krystallen, die indefs weniger rein, als die vorhergehenden sind. Zur Reinigung des so erhaltenen Productes wird es in der Wärme in einem Gemisch von Alkohol und Aether gelöst, woraus es sich beim Erkalten in farblosen oder schwach gelblich gefärbten Krystallen absetzt. Auf diese Weise erhalten ist es indefs gewöhnlich durch eine geringe

Menge Codeïn verunreinigt. Es ist daher vortheilhaft, durch die zur Lösung anzuwendende Mischung von Alkohol und Aether einige Zeit einen Strom von Cyangas gehen zu lassen. Auf solche Weise werden die letzten Spuren von Codeïn in die neue Verbindung übergeführt.

Die so erhaltene Substanz ist eine neue Basis, der ich den Namen *Dicyancodeïn* gebe. Dasselbe löst sich in heifsem absoluten Alkohol oder in einer Mischung von Alkohol und Aether, und wird beim Erkalten in dünnen, sechsseitigen Blättchen von lebhaftem Glanz abgesetzt. Es löst sich nur schwierig in Wasser, leichter auf Zusatz von Alkohol; es setzt sich nichts beim Stehen der Lösung ab. Beim Abdampfen wird das Dicyancodeïn zersetzt und Krystalle von Codeïn bleiben zurück. Durch Salzsäure wird es in ein krystallinisches Salz verwandelt. Es tritt indefs sehr bald Zersetzung ein; denn auf Zusatz von Kali zur Flüssigkeit entweicht Ammoniak und wenn das Salz 24 Stunden sich selbst überlassen bleibt, so entwickelt es Blausäure. Mit Schwefelsäure und Oxalsäure giebt das Dicyancodeïn ebenfalls schwerlösliche Verbindungen, die sich unter Entwicklung von Ammoniak und Blausäure schnell zersetzen.

Die aus Alkohol und Aether abgesetzten Krystalle sind wasserfrei. Die Analyse gab folgende Resultate :

I. 4,552 Grs., im luftleeren Raum getrocknet, gaben 11,388 Kohlensäure uud 2,431 Wasser.

II. 4,325 Grs. gaben 10,790 Kohlensäure und 2,405 Wasser.
4,954 Grs. gaben, nach der Methode von Varrentrapp und Will, 9,320 Platinsalmiak.
5,310 Grs. gaben 9,890 Platinsalmiak.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{40}	240	68,37	68,22	68,04
H_{21}	21	5,97	5,93	6,17
N_{2}	42	11,68	11,81	11,50
O_{6}	48	13,97	14,04	14,27
	351	100,00	100,00	100,00.

Diese Resultate entsprechen genau der empirischen Formel $C_{40}\ H_{21}\ N_3\ O_6$. Die Bildung des Dicyancodeïns zeigt indefs unzweideutig, dafs die rationelle Formel $C_{36}\ H_{21}\ NO_6$, 2 C_2 N ist, wonach es aus zwei Aequivalenten Cyan und einem Aequivalent Codeïn entstanden ist und zu derselben Klasse von Verbindungen wie das Cyananilin gehört. Es weicht indefs von jener Substanz darin ab, dafs es 2 Aequivalente Cyan enthält, wefshalb ich anfangs geneigt war, eine andere Constitution als die obige anzunehmen und es als ein blausaures Salz von Cyancodeïn (durch Substitution von einem Aequivalent Wasserstoff durch Cyan gebildet) zu betrachten, das die Formel $C_{36}\ H_{20}$ Cy NO_6 + H Cy besitze. Mit dieser Annahme liefs sich der Vorgang seiner Bildung mit Leichtigkeit erklären, und ich betrachtete die Entwicklung von Blausäure als dieser Annahme günstig. Eine aufmerksamere Beobachtung überzeugte mich indefs, dafs, obgleich bei Behandlung mit starken Säuren sich stets Blausäure entwickelt, solches doch nie sogleich stattfindet, wie es nothwendig der Fall seyn müfste, wenn Blausäure als solche in der Verbindung enthalten wäre. Die Entwicklung tritt erst nach einiger Zeit offenbar in Folge einer Zersetzung ein; denn lange vorher, ehe man den Geruch nach Blausäure wahrnimmt, bewirkt der Zusatz von Kali zu der sauren Lösung eine reichliche Entwicklung von Ammoniak.

Die Leichtigkeit, mit welcher das Dicyancodeïn zersetzt wird, verhinderte mich, irgend eine Verbindung desselben zu untersuchen. Ich versuchte, ein Platindoppelsalz darzustellen, indem ich die salzsaure Lösung mit Platinchlorid fällte; indefs erfolgte auf Zusatz des letzteren sogleich eine Entwicklung von Blausäure und die erhaltenen Resultate waren, wie sich nicht anders erwarten liefs, sehr abweichend und unbefriedigend. Die Zersetzung des Dicyancodeïns liefert offenbar verschiedene Substanzen; ich habe dieselbe indefs nicht weiter verfolgt, da die Untersuchung verschiedene Schwierigkeiten zu

bieten schien, unter welchen diejenige, hinreichende Mengen von der Basis selbst zu erhalten, nicht die geringste war.

Einwirkung von Alkalien auf Codeïn.

Behandelt man Codeïn bei einer mäfsigen Wärme mit Kalilauge, so erhält man, je nach den Umständen, unter welchen letztere einwirkte, mehrere flüchtige Basen. Kalihydrat, Kalikalk und Natronkalk geben, wie ich fand, dieselben Resultate. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Codeïn wurde mit dem 4- bis 5fachen Gewicht Kalikalk oder Natronkalk in eine Retorte mit tubulirter Vorlage gebracht, aus deren Tubulus ein doppeltgebogenes Glasrohr in ein Gefäfs mit Salzsäure führte. Letzteres hatte den Zweck, jede Spur der flüchtigen Basis zurückzuhalten, die in der Vorlage nicht condensirt worden war. Die Retorte wurde in einem Oelbade bei 120° erhalten. Sobald diese Temperatur erreicht wird, entwickelt sich ein eigenthümlicher Geruch, der bald stärker wird, während sich eine geringe Menge Wasser, welche die Basen in Auflösung hält, in der Vorlage ansammelt. Die Zersetzung geht bei 120° äufserst langsam von statten, und selbst nach mehreren Tagen werden die Basen in unveränderter Menge entwickelt. Ich hielt die Mischung bei dieser Temperatur, in der Hoffnung, auf solche Weise das Product frei von Ammoniak zu bekommen, das sich, wie ich bei einem Vorversuch gesehen hatte, bei höherer Temperatur bildet. Wie ich später fand, wird aber selbst bei dieser niederen Temperatur immer eine wahrnehmbare Menge Ammoniak gebildet, in einigen Versuchen eine bedeutende Menge. Ich steigerte defshalb die Temperatur nach und nach bis 175°, wo eine gröfsere Menge Basis überging. Nachdem die Temperatur einige Zeit bei diesem Punkt erhalten worden war, zeigten sich Krystalle, die sich etwas über der Oberfläche des Oelbades in der Retorte ringförmig absetzten und später in dem Hals derselben ansammelten.

Die Krystalle gleichen im äufseren Ansehen der Benzoësäure sehr und sind anfangs vollkommen farblos, nehmen aber bald durch Wirkung von Luft und Licht eine braune Farbe an. Sie sind eine Basis und bläuen geröthetes Lackmuspapier schnell. Sie lösen sich nur wenig in Wasser, dagegen mit Leichtigkeit in Säuren, und geben mit Platinchlorid einen Niederschlag. Die von dieser Substanz erhaltene Menge war sehr gering und obgleich mit ziemlich bedeutenden Mengen Codeïn gearbeitet wurde, so reichte das erhaltene Product doch blofs hin, die vorhergehenden qualitativen Versuche zu machen.

Die in der Vorlage condensirte wässerige Flüssigkeit besafs einen stechenden, eigenthümlichen Geruch, bläute geröthetes Lackmuspapier sehr rasch und gab reichliche Nebel mit Salzsäure. Auf Zusatz von festem Kalihydrat schied sich eine sehr flüchtige und stechend riechende ölige Basis ab, während zugleich eine gasförmige Basis mit dem Ammoniak entwich. Es war mir bei der erhaltenen geringen Menge von Substanz nicht möglich, eine der beiden Basen in reinem Zustand zu erhalten. Ich war daher genöthigt, ihre Zusammensetzung durch die Analyse ihrer Platinsalze zu ermitteln, die, obgleich nicht ohne Schwierigkeit, von einander getrennt werden können. Zur Darstellung dieser Salze wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt und im Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei eine hübsch krystallisirte Masse zurück blieb, die sich mit Leichtigkeit in Wasser löste und an feuchter Luft zerflofs. Dieselbe wurde zur Trennung vom Salmiak in absolutem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid versetzt, worauf die Platindoppelsalze sogleich als hellgelbes Pulver niederfielen. Dieselben sind in Alkohol nur unbedeutend löslich, dagegen leicht in Wasser. Die Trennung der beiden Basen wird am besten auf die Weise bewirkt, dafs man den gewaschenen Niederschlag mit absolutem Alkohol kocht und so lange nach und nach Wasser zusetzt, bis sich das Ganze

gelöst hat. Die beim Erkalten sich absetzenden Krystalle sind das Salz der einen Basis und ziemlich rein, wenn die Operation gut geleitet wurde; bei Wiederholung derselben erhält man sie vollkommen rein. Das so erhaltene Salz ist in absolutem Alkohol oder Aether kaum löslich; löst sich dagegen leicht in Wasser und verdünntem Weingeist und wird aus der letzteren Lösung durch Aether in schönen gelben Schüppchen gefällt. Die Analyse gab folgende Resultate :

8,723 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 1,753 Kohlensäure und 2,090 Wasser.

9,880 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 4,100 Platin.
7,734 „ „ 100° „ „ 3,196 „

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_2	12	5,06	5,48	—
H_6	6	2,52	2,66	—
N	14	5,90	—	—
Cl_3	106,5	44,91	—	—
Pt	98,7	41,61	41,49	41,32
	237,2	100,00.		

Die Formel des Salzes ist demnach $C_2\ H_5\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$, und die Basis ist das Methylamin von Wurtz, mit dessen Beschreibung ihre Eigenschaften vollkommen übereinstimmen.

Die Darstellung des Platinsalzes der anderen Basis war mit gröfseren Schwierigkeiten verknüpft, und es ist mir nicht gelungen, es vollkommen frei von Methylamin zu erhalten. Zur Gewinnung desselben wurde die Flüssigkeit, aus der sich das Methylaminsalz abgesetzt hatte, zu einem geringen Volum eingedampft, das sich ausscheidende Salz abfiltrirt, und zu der Mutterlauge Aether gesetzt. Auf Zusatz des letzteren entsteht augenblicklich ein Niederschlag, gewöhnlich in Form von kleinen gelben Nadeln, aber zuweilen in Schüppchen. Dasselbe löst sich nur wenig in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser

und krystallisirt daraus in langen Nadeln, und zwar mit solcher Leichtigkeit, dafs einige Tropfen der wässerigen Lösung, auf einem Uhrglas eingedampft, das darin enthaltene Salz in Form von 5 bis 6 Nadeln zurücklassen. Die Quantität des Salzes, die ich zu meiner Verfügung hatte, erlaubte keine weitere Reinigung durch Umkrystallisation, wie zu wünschen gewesen wäre; es blieb daher eine geringe Menge von Methylaminsalz bei der der Analyse unterworfenen Substanz.

5,521 Grs., bei 100° getrocknet, gaben 2,485 Kohlensäure und 1,800 Wasser.

10,475 Grs. gaben 3,951 Platin.

6,475 „ „ 2,432 „

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_6	36	13,57	12,27	—
H_{10}	10	3,77	3,62	—
N	14	5,27	—	—
Cl_3	106,5	40,18	—	—
Pt	98,7	37,21	37,71	37,56
	265,2	100,00.		

Diese Resultate entsprechen sehr nahe der Formel

$$C_6\,H_9\,N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2,$$

und obgleich der Kohlenstoffgehalt zu niedrig und der Platingehalt zu hoch ausgefallen ist, so ist doch nicht zu bezweifeln, dafs es die richtige Formel sey. Die nicht vollkommene Uebereinstimmung der gefundenen Werthe mit der Berechnung rührt offenbar von der nicht gänzlichen Trennung vom Methylamin her. Die Base selbst erhält demnach die Formel $C_6\,H_9$ N und gehört zur selben Reihe, wie das Methylamin; sie entspricht dem Metacetonsäurealkohol. Gemäfs der Wurtz'schen Bezeichnungsweise erhält sie den Namen *Metacetamin*. Ich habe die Salze der Basis nicht näher untersucht, weil es mir hierzu an Substanz mangelte. Ich ergreife indefs diese Gelegenheit, um

anzuführen, dafs ich die Basis, ehe ich sie aus dem Codeïn erhielt, unter den Zersetzungsproducten von Thiersubstanzen durch trockne Destillation nachgewiesen habe und dafs ich in einer späteren Abhandlung die Eigenschaften ihrer Verbindungen beschreiben werde *).

Der Destillationsrückstand in der Retorte ist dunkel zimmtbraun und wenig zusammenhängend; er löst sich in Wasser mit dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe und giebt mit Säuren einen flockigen, braunen Niederschlag von einer humusähnlichen, vollkommen amorphen Substanz, die ich nicht weiter untersucht habe. Dieselbe enthält noch Stickstoff und giebt durch allmäliges Erhitzen bis zum Rothglühen eine weitere Quantität flüchtiger Basen, unter welchen das Ammoniak mit Steigerung der Temperatur immer mehr zunimmt. Ein nicht basisches Oel tritt ebenfalls, aber nur in sehr geringer Menge, auf.

Nachdem diese Versuche gemacht worden waren, las ich in dem Februarheft (1850) dieser Annalen **) eine vorläufige Notiz einer Untersuchung Wertheim's über die Einwirkung von Natronkalk auf gewisse organische Basen. Derselbe erhielt Metacetamin aus dem Narcotin und Methylamin aus dem Morphin, und indem er annimmt, dafs diese Substanzen einfach aus den Basen eliminirt werden, hofft er die übrigen Atome in der Form einer bestimmten Verbindung zu erhalten. Ich hatte eine ähnliche

*) Ich will hier zugleich hinzufügen, dafs ich mich überzeugt habe, dafs das von mir vor 2 Jahren beschriebene, aus dem Knochenöl erhaltene Petinin nicht die ihm damals von mir gegebene Formel $C_8 H_{10} N$ besitzt, sondern durch die Formel $C_8 H_{11} N$ dargestellt wird. In der That stimmt meine Analyse des Platinsalzes, auf die am meisten Gewicht zu legen ist, mit beiden Formeln gleich gut. Ich habe auch die Gegenwart von Methylamin und Aethylamin im Knochenöl nachgewiesen. Die Einzelheiten dieser Versuche werden in dem zweiten Theil meiner Abhandlung über die Producte der trocknen Destillation von Thiersubstanzen gegeben werden.

**) Bd. LXXIII, S. 208.

Ansicht in Betreff des Codeïns, bis ich die Bildung von zwei verschiedenen Basen wahrnahm, was mir zu beweisen scheint, dafs die Substanzen als das Resultat einer wahren zerstörenden Destillation zu betrachten sind und dafs möglicherweise durch Aenderung der Umstände andere Basen erhalten werden.

Ich habe noch eine andere bemerkenswerthe Zersetzung des Codeïns beobachtet, in deren Folge organische Basen erhalten werden. Ich erwähnte bereits der Bildung einer harzartigen Säure durch Einwirkung von Salpetersäure, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Diese Säure, die in Wasser unlöslich ist, löst sich mit Leichtigkeit in verdünnter Kalilauge mit rother Farbe auf, und die Lösung liefert beim Erhitzen eine flüchtige Basis in reichlicher Menge. Ich habe noch nicht alle Umstände bestimmt festgestellt, unter welchen diese Veränderung eintritt und behalte diefs einer späteren Mittheilung vor *).

Ich habe auch die Einwirkung des Jods auf Codeïn studirt, das eine prächtig krystallisirte Verbindung liefert, welche die Erscheinung des Pleochroismus in hohem Grade zeigt. Schwierigkeiten, die mit der Analyse verknüpft sind, haben mich indefs bis jetzt verhindert, die Untersuchung derselben weiter fortzusetzen.

Ich gebe in Folgendem eine tabellarische Uebersicht der Zusammensetzung der in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen:

---

*) Die Einwirkung von Salpetersäure auf organische Basen ist aus diesem Gesichtspunkt bereits in meinem Laboratorium in Untersuchung genommen. Narcotin erleidet, wie sich gezeigt hat, eine ganz ähnliche Veränderung und liefert eine Verbindung, die beim Kochen mit Kali eine flüchtige Base giebt, sowie eine ganze Reihe anderer Substanzen, deren Zusammensetzung mitgetheilt werden soll, sobald die Untersuchung vollendet ist.

Codeïn, wasserfrei	$C_{36}H_{21}NO_6$
„ krystallisirt	$C_{36}H_{21}NO_6 + 2\,HO$
Salzsaures Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6,\ H\,Cl + 4\,HO$
Jodwasserstoffs. Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6,\ H\,J + 2\,HO$
Schwefelsaures „	$C_{36}H_{21}NO_6,\ HO,\ SO_3 + 5\,HO$
Salpetersaures „	$C_{36}H_{21}NO_6,\ HO,\ NO_5$
Phosphorsaures „	$C_{36}H_{21}NO_6, HO, 2HO, PO_5 + 3HO$
Oxalsaures „	$C_{36}H_{21}NO_6, HO, C_2O_3 + 3\,HO$
Schwefelcyanwasserst. „	$C_{36}H_{21}NO_6,\ H\,C_2\,NS_2 + HO$
Platinsalz, bei 100° getr.	$C_{36}H_{21}NO_6,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2 + HO$
„ krystallisirt	$C_{36}H_{21}NO_6,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2 + 3\,HO$
Amorphes Codeïn	$C_{36}H_{21}NO_6$
Nitrocodeïn	$C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6$
Schwefelsaures Salz	$C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6,\ HO,\ SO_3$
Platinsalz	$C_{36}H_{20}(NO_4)NO_6, H\,Cl, Pt\,Cl_2 + 4HO$
Bromcodeïn	$C_{36}H_{20}\ Br\ NO_6$
„ -hydrat	$C_{36}H_{20}\ Br\ NO_6 + HO$
„ -terhydrat	$C_{36}H_{20}\ Br\ NO_6 + 3\,HO$
Bromwasserstoffs. Salz	$C_{36}H_{20}\ Br\ NO_6 + H\,Br$
Platinsalz	$C_{36}H_{20}\ Br\ NO_6,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$
Tribromcodeïn	$C_{36}H_{18}Br_3NO_6$
Bromwasserstoffs. Salz	$2(C_{36}H_{18}Br_3NO_6),\ 3\,H\,Br$
Platinsalz	$C_{36}H_{18}Br_3NO_6,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$
Chlorcodeïn	$C_{36}H_{20}\ Cl\ NO_6$
„ -terhydrat	$C_{36}H_{20}\ Cl\ NO_6 + 3\,HO$
Schwefelsaures Salz	$C_{36}H_{20}\ Cl\ NO_6,\ HO,\ SO_3 + 4\,HO$
Platinsalz	$C_{36}H_{20}\ Cl\ NO_6,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$
Dicyancodeïn	$C_{36}H_{21}NO_6,\ 2\,C_2N$
Metacetamin	C_6H_9N.

Während ich noch mit der vorhergehenden Untersuchung beschäftigt war, sandte ich dem Hrn. Prof. Miller zu Cambridge einige Krystalle von der Basis und dem schwefelsauren

Salze zur krystallographischen Messung. Hr. Prof. Miller war durch Geschäfte verhindert, mir die Resultate früh genug zu schicken, um sie der Abhandlung einverleiben zu können. Ich gebe dieselben als einen schätzenswerthen Beitrag zu den vorhergehenden Beobachtungen nachträglich.

Codeïn. — Krystallisirt im rhombischen System. Es bildet rhombische Prismen ∞P mit verschiedener Begränzung an den Enden. Bei der aus Alkohol krystallisirten Basis wird dieselbe durch die Endfläche $0 P$, das Makrodoma $\bar{P} \infty$ und das Brachydoma $\breve{P} \infty$, bei der aus Wasser krystallisirten blofs durch letzteres und ein zweites Brachydoma $\frac{1}{2} \breve{P} \infty$ gebildet. Die Prismenflächen ∞P sind gewöhnlich von sehr ungleicher Ausbildung. Von dem Makrodoma $\bar{P} \infty$ wurden nur die beiden entgegengesetzten Flächen an demselben Krystall beobachtet, so dafs diese Form hemiëdrisch aufzutreten scheint. Spaltbarkeit nach $0 P$.

Die Messung ergab :

Winkel in den Kanten des makrodiagonalen Hauptschnittes des Prismas ∞P . . . . = 87° 40′

Winkel zwischen den Flächen	∞P	und	$0 P$	= 90°
„ „ „ „	$\bar{P} \infty$	„	$0 P$	= 141° 37′
„ „ „ „	$\breve{P} \infty$	„	$0 P$	= 140° 23′
„ „ „ „	$\frac{1}{2} \breve{P} \infty$	„	$0 P$	= 157° 25′
„ „ „ „	$\breve{P} \infty$	„	∞P	= 116° 18′
„ „ „ „	$\bar{P} \infty$	„	∞P	= 116° 45′
„ „ „ „	$\breve{P} \infty$	„	$\bar{P} \infty$	= 126° 57′.

Die Uebereinstimmung der verschiedenen Beobachtungen ist nicht sehr gut, so dafs die obigen Messungen blofs als annähernde zu betrachten sind.

Schwefelsaures Codeïn. — Rhombische Prismen ∞P mit dem Brachydoma $\breve{P} \infty$ und dem Brachypinakoid $\infty \breve{P} \infty$. Spaltbarkeit nach letzterem.

Es wurden durch Messung bestimmt :

Winkel in den Kanten des brachydiagonalen Hauptschnittes vom
Prisma ∞P . . . . = 151° 12′
Winkel zwischen den Flächen $\infty \breve{P} \infty$ und $\breve{P} \infty$ = 113° 45′
" " " " $\breve{P} \infty$ " $\breve{P} \infty$ = 133° 30′
" " " " $\infty \breve{P} \infty$ " ∞P = 104° 24′.

Ueber die Löslichkeit des reinen Chlornatriums;
von *H. Fehling.*

Die Angaben über die Löslichkeit von Chlornatrium sind abweichend, besonders finden sich Widersprüche darüber, ob dieses Salz bei gewöhnlicher Temperatur sich weniger löst, als bei Siedhitze. Behufs einer Arbeit über das spec. Gewicht von Salzsoolen von verschiedener Stärke, fand ich es für nöthig, hierüber Versuche anzustellen. Diese überzeugten mich bald, dafs das Chlornatrium sich in der That bei Siedhitze in gröfserer Menge löst, als bei gewöhnlicher Temperatur. Zur Lösung ward zuerst reines trocknes Steinsalz verwendet, welches etwa 0,0001 Unreinigkeiten enthält, später nahm ich trocknes Chlornatrium, welches aus reinem kohlensaurem Natron und reiner Salzsäure dargestellt war; mit beiden wurden gleiche Resultate erhalten.

Das *reine* Chlornatrium trocknet bei 100° langsam, aber vollständig aus; bei dieser Temperatur getrocknet, erleidet es auch bei 250° keinen Gewichtsverlust mehr.

Die Resultate sind nun folgende :

Eine concentrirte Steinsalzlösung ward etwas abgedampft, so dafs ein Theil Salz sich abschied, nach dem vollständigen Erkalten ward die Lösung filtrirt und in einem verschlossenen Glase aufbewahrt, da sie in der Kälte Wasser aus der Luft anzog, in einer feuchten Nacht im October bis zu 8 Procenten.

4,1334 Grm. der Lösung von 12° hinterliefsen 1,0947 Grm. Chlornatrium = 26,489 pC.

3,2231 Grm. Lösung gaben 0,8542 Grm. oder 26,500 pC. Salz.

3,2160 Grm. einer Lösung von chemisch reinem Chlornatrium gaben 0,8470 trocknes Chlornatrium = 26,337 pC.

2,9497 Grm. Lösung gaben 0,7806 Grm. oder 26,463 pC. Chlornatrium.

3,5375 Grm. Lösung gaben 0,9343 Grm. oder 26,411 pC. Chlornatrium.

2,9162 Grm. Lösung gaben 0,7681 Grm. oder 26,338 pC. Chlornatrium.

Danach enthalten 100 Theile einer bei 12° gesättigten Chlornatriumlösung im Mittel 26,423 Chlornatrium, oder 100 Wasser von 12° lösen 35,91 Theile reines wasserfreies Chlornatrium, welche Zahl wenig von dem von Fuchs erhaltenen Resultat abweicht, wonach 100 Wasser 36,0 Thle. Chlornatrium lösen.

Wird eine concentrirte Chlornatriumlösung mit überschüssigem Salz gekocht und siedend filtrirt, so krystallisiren beim Erkalten schön glänzende, durchsichtige Säulen, welche in der Flüssigkeit selbst bald trübe werden und zerfallen, und dann die gewöhnliche Form annehmen.

Um die Löslichkeit des reinen Chlornatriums in siedendem Wasser zu bestimmen, ward die Lösung siedend durch ein Filter filtrirt, welches in einem Wasserbadtrichter nach Plantamour fortwährend auf 100° erhitzt wurde; das Filtrat wurde in kleinen tarirten Stöpselgläsern von 20 bis 30 Grm. Inhalt aufgefangen, wobei alle Vorsicht angewandt ward, dafs kein Wasser verdampfen konnte. Nach dem Erkalten ward das gefüllte Glas gewogen und der ganze Inhalt eines Glases für sich abgedampft und getrocknet.

Auf diese Weise erhielt man von :

22,1636 Grm. einer bei 100° gesättigten Chlornatriumlösung 6,39484 Salz = 28,643 pC.

23,081 Grm. einer bei 100° gesättigten Chlornatriumlösung gab 6,576 oder 28,452 pC. Salz.

24,558 Grm. einer bei 100° gesättigten Chlornatriumlösung gab 7,005 oder 28,524 pC. Salz.

Danach enthalten 100 Theile siedend gesättigter Chlornatriumlösung 28,53 pC. Chlornatrium in Lösung, oder 100 Theile siedendes Wasser lösen 39,92 Chlornatrium, oder 1 Theil des Salzes löst sich in der Siedhitze in 25,05 Theilen Wasser.

Ausgegeben den 10. März 1851.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

ANNALEN
DER
CHEMIE
UND
PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

und *Hermann Kopp*.

Neue Reihe. Band II.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1851.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler, *Justus Liebig*

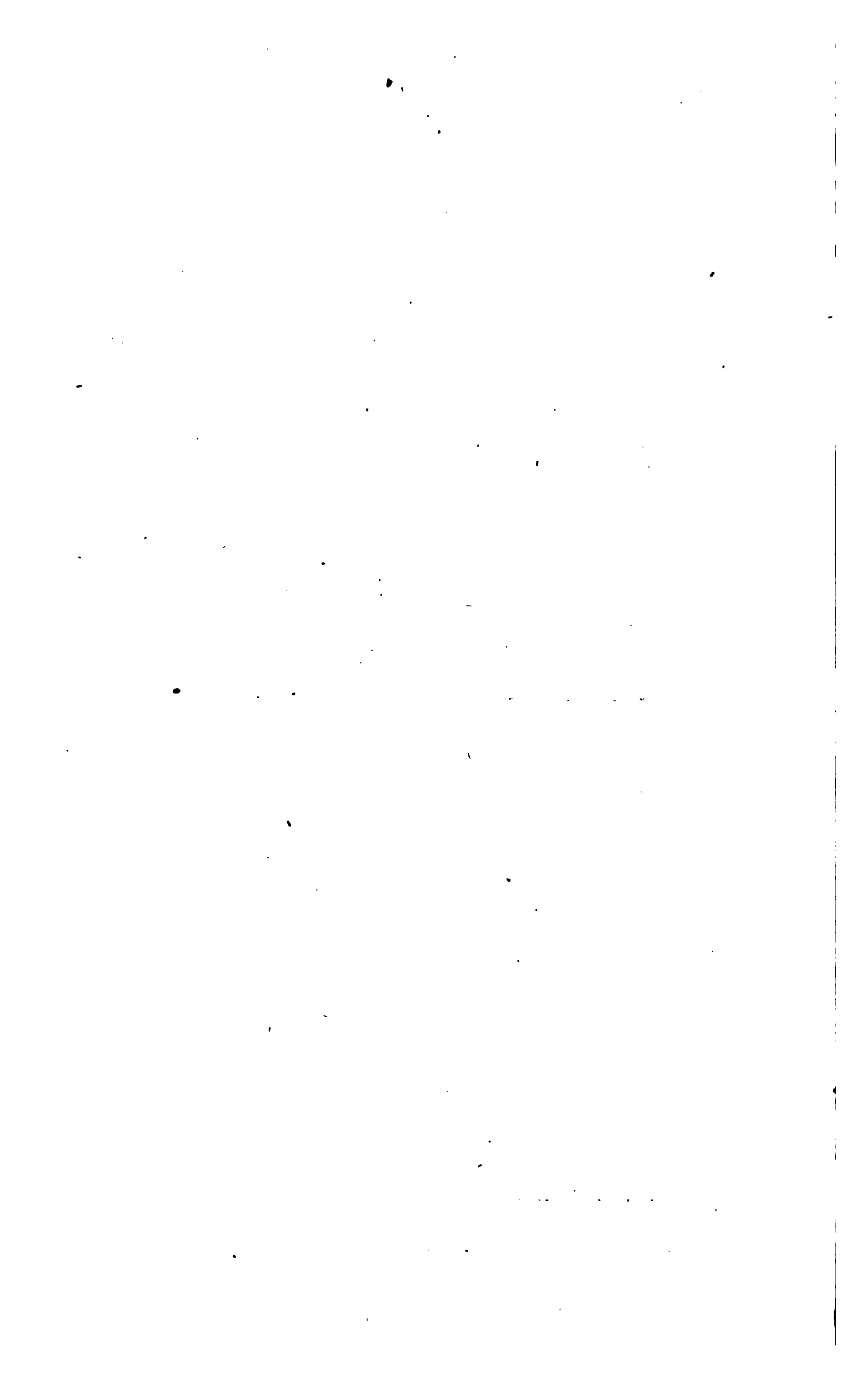
und *Hermann Kopp*.

Band LXXVIII.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1851.



Inhaltsanzeige des LXXVIII. Bandes.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVIII. Bandes erstes Heft.

Ueber die Wirkung von Salpetersäure auf verschiedene Vegetabilien, nebst einer näheren Untersuchung von Spartium Scoparium. Linn.;

von Dr. *J. Stenhouse.*

(Gelesen vor der Royal Society zu London am 12. Dezember 1850.)

Die letzte Abhandlung*), welche ich der Royal Society vorzulegen die Ehre hatte, enthielt einen Bericht über die Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure auf die matière incrustante (Payen) von einer Anzahl von Pflanzen, den verschiedenen Hauptclassen des Pflanzenreichs angehörend. — In Gegenwärtigem beabsichtige ich die Wirkung von Salpetersäure auf verschiedene Pflanzengruppen zu beschreiben, eine Untersuchung, die ich unternommen habe in der Hoffnung, dafs mit Hülfe dieses kräftigen Reagenzes vielleicht einiges Licht über Eigenthümlichkeiten in den respectiven Zusammensetzungen jener Pflanzen verbreitet werden könnte.

Populus balsamifera. Willd.

Die Pflanze, welche ich zu diesem Zwecke zuerst in Behandlung nahm, war Populus balsamifera, als ein Repräsentant

*) Diese Annalen LXXIV, 278.

der zahlreichen Familie der Salicinea. Eine Quantität der in kleine Stücke zerschnittenen Zweige dieses in Grofsbrittanien sehr häufig gepflanzten Baumes wurde mit Wasser gekocht bis zur völligen Erschöpfung. Die dunkelbraune, bitter schmeckende Flüssigkeit wurde zur Extractconsistenz eingedampft, und das Letztere etwa 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Es entwickelte sich eine grofse Menge salpetrigsaurer Dämpfe, und zu gleicher Zeit machte sich ein aromatisches Oel von angenehmem Geruch bemerklich. Die saure Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft; der Rückstand in einer beträchtlichen Menge heifsen Wassers gelöst, und nach dem Erkalten durch ein Tuch sorgfältig filtrirt. Die klare Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft und nach dem Erkalten mit kohlensaurem Kali genau saturirt, unter Vermeidung eines Ueberschusses von dem Letzteren. Es zeigte sich sogleich ein gelber Niederschlag, der sich nach einigem Stehen vermehrte. Derselbe bestand aus nitropicrinsaurem Kali und dem Kalisalze einer neuen Säure, welcher ich den Namen *Nitropopulinsäure* gegeben habe. Die Mutterlauge enthielt eine grofse Menge von oxalsaurem und salpetersaurem Kali. Das ausgefällte Gemenge der obigen beiden Salze wurde auf einem Filter gesammelt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und geprefst, um die anhängende Mutterlauge zu entfernen. Hierauf wurde es in einem Mörser mit etwas verdünnter kohlensaurer Kalilauge angerührt, in welcher sich das nitropopulinsaure Kali schon in der Kälte leicht auflöste, während das nitropicrinsaure Kali ungelöst zurückblieb. Die beiden Salze wurden sofort durch Filtration getrennt, wodurch das nitropicrinsaure Kali auf dem Filter gesammelt wurde. Die alkalische Flüssigkeit, das nitropopulinsaure Kali enthaltend, versetzte man mit einem leichten Ueberschufs von Salzsäure, wodurch das nitropopulinsaure Kali als ein compactes krystallinisches Pulver gefällt wurde, welches man auf einem Filter sammelte, und

mit ein wenig kaltem Wasser auswusch. Um jede Spur von anhängender Nitropicrinsäure zu entfernen, wurde es einer zweiten Behandlung mit kohlensaurem Alkali unterworfen und nachher wiederholt aus heifsem Wasser krystallisirt, mit Zusatz von thierischer Kohle. Ueberschüssiges Alkali darf bei diesen Krystallisationen nicht zugesetzt werden, indem dasselbe in der Wärme zersetzend auf die Nitropopulinsäure einwirken würde. Das durch diese Operationen hinreichend gereinigte nitropopulinsaure Kali ist nun von hell citronengelber Farbe und kann sofort für die Bereitung von Nitropopulinsäure verwendet werden. Es mufs zu diesem Zwecke mit einem bedeutenden Ueberschusse von Salzsäure gekocht werden, wodurch nach dem Erkalten die Nitropopulinsäure in feinen nádelförmigen gelben Krystallen abgeschieden wird, die in concentrischen Gruppen vereinigt sind. Salpetersäure könnte hiebei nicht mit Vortheil angewendet werden, indem, wie ich nachher zeigen werde, die Nitropopulinsäure durch Kochen mit starker Salpetersäure zerstört wird. Die Nitropopulinsäure ist in diesem Zustande immer noch nicht ganz frei von einer gelben Materie, die ihr mit grofser Hartnäckigkeit anhängt. Die Krystalle müssen daher wiederum in verdünnter Salzsäure gelöst, und nachher noch öfters aus heifsen wässerigen Lösungen mit Zusatz von thierischer Kohle krystallisirt werden.

Die Krystalle in ihrem reinsten Zustande sind beinahe farblos; ihre Lösungen sind von blafsgelber Farbe. Die reine Säure mufs schnell von der Mutterlauge befreit werden durch Pressen zwischen Filtrirpapier, und ist dann im Vacuo zu trocknen, da sie beim Aussetzen an der Luft in kurzer Zeit gelb werden würde. Wenn sich die Säure aus verdünnten wässerigen Lösungen langsam abscheidet, so bildet sie harte prismatische Krystalle, in concentrischen Gruppen vereinigt; beim schnellen Erkalten einer concentrirten wässerigen Lösung erhält man ein Magma von feinen seidenartigen Nadeln. Durch Salz-

säure wird die Nitropopulinsäure verhindert, sich zu oxydiren, daher sie aus verdünnten salzsauren Lösungen in farblosen Krystallen erhalten werden kann. Die Nitropopulinsäure ist sehr löslich in Wasser, und in noch höherem Grade in verdünntem und starkem Weingeiste. Ein Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure vermindert ihre Löslichkeit in Wasser beträchtlich, und zu gleicher Zeit wird die Farbe der Lösung heller im Verhältnifs zu der zugesetzten Säure; durch Verdünnen der sauren Lösungen erscheint die ursprüngliche gelbe Färbung wieder. Kocht man eine Lösung von Nitropopulinsäure in verdünnter Salzsäure mit mehr von der Ersteren, als sich zu lösen vermag, so schmilzt der ungelöste Antheil zu einem gelblichen Oele, welches beim Erkalten fest wird und krystallisirt. — Nitropopulinsäure kann gleichfalls mit Schwefelsäure erwärmt werden, ohne dafs Zersetzung eintritt; nach dem Erkalten krystallisirt sie wieder unverändert aus. Durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure hingegen wird sie zerstört, und in Nitropicrinsäure umgewandelt. Kocht man Nitropopulinsäure mit einer Mischung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, so zersetzt sie sich unter Bildung von Chloranil. Behandelt man die Säure mit einer kalten Lösung von Bleichkalk, so ist keine Einwirkung bemerkbar, selbst wenn man die Mischung beinahe zum Kochen erhitzt; sobald man sie aber für einige Minuten kocht, so findet ein plötzliches Aufbrausen statt, und Chlorpicrin entwickelt sich dann in grofser Menge. Diese Reaction ist characteristisch für Nitropopulinsäure, Indigsäure und Chrysamminsäure, und giebt uns ein Mittel an die Hand, um die genannten Säuren leicht und schnell von Nitropicrinsäure und Oxypicrinsäure zu unterscheiden, indem die beiden Letzteren schon in der Kälte oder beim leichten Erwärmen mit Bleichkalklösung Chlorpicrin entwickeln. — Ich mufs hier einen kleinen Irrthum berichtigen, der sich in einer kurzen Notiz, die ich vor etwa zwei Jahren publicirte, vorfindet. Ich

hatte dort angegeben, dafs Indigsäure mit einer Bleichkalklösung erhitzt werden könnte ohne Bildung von Chlorpicrin. Diefs ist so weit richtig genug, mit dem Unterschiede jedoch, dafs, wie bereits bemerkt wurde, die Bildung von Chlorpicrin wirklich stattfindet, wenn die Mischung anstatt des blofsen Erwärmens für einige Minuten gekocht wird. — Nitropopulinsäure kann in gleicher Weise von den oben erwähnten Säuren leicht unterschieden werden durch das eigenthümliche Verhalten des Kalisalzes. Wie bereits bemerkt wurde, löst sich das Kalisalz, welches ungemein schwerlöslich ist in kaltem Wasser, sehr leicht in alkalischen Flüssigkeiten, und wird durch Saturiren mit Säuren wieder ausgefällt. Die Kalisalze von Nitropicrinsäure, Chrysamminsäure und Oxypicrinsäure sind im Gegentheil weniger löslich in überschüssigem Alkali, als in reinem Wasser; während indigsaures Kali, welches — ähnlich dem nitropopulinsaurem Kali — sich ebenfalls im Ueberschusse des Alkali's mit grofser Leichtigkeit löst, sich jedoch von dem Letzteren dadurch unterscheidet, dafs es leichter löslich ist in kaltem Wasser, und viel schneller durch Säuren zersetzt wird. Wenn man daher eine kalte gesättigte Lösung von indigsaurem Kali mit einem leichten Ueberschusse von Salzsäure behandelt, so wird das Salz sogleich zersetzt, und Indigsäure scheidet sich aus. Nitropopulinsaures Kali kann hingegen blofs zersetzt werden durch Kochen mit einem grofsen Ueberschusse von Salzsäure. Die Schwerlöslichkeit des neutralen Kalisalzes, und in geringerem Grade auch die des Soda- und Ammoniaksalzes von Nitropopulinsäure ist characteristisch, und unterscheidet diese Salze leicht von den correspondirenden Verbindungen der Indigsäure.

Der Geschmack von Nitropopulinsäure ist sehr eigenthümlich; sie schmeckt zuerst stark sauer, wie Kleesäure, dann adstringirend und zuletzt stark bitter. — Die Lösungen der Säure färben die Haut bleibend gelb. — Wird die trockene

Säure in einer Retorte mäfsig erhitzt, so sublimirt sie und krystallisirt wieder beim Erkalten. Beim Erhitzen auf dem Platinmesser verbrennt sie mit heller leuchtender Flamme; ihre Salze auf gleiche Weise behandelt explodiren mit beträchtlicher Heftigkeit. — Nitropopulinsäure bringt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe, mit Eisenchlorür eine gelbe Färbung hervor.

Die Hauptpunkte, welche bei der Bereitung der Nitropopulinsäure zu berücksichtigen sind, mögen folgendermafsen kurz aufgeführt werden: Die Mischung des Extracts von Populus balsamifera mit Salpetersäure darf nie bis zum Kochen erhitzt werden, indem durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure ein grofser Theil der Nitropopulinsäure in Nitropicrinsäure umgewandelt würde. Das zur Trockene verdampfte Gemisch der rohen Säuren mufs nach dem Auflösen in heifsem Wasser immer vor dem Filtriren erkaltet werden, um die harzige Materie vollständiger abzuscheiden. Die letztere, welche auf dem Filter zurückbleibt, liefert durch nochmaliges Behandeln mit Salpetersäure eine weitere Ausbeute an den erwähnten Säuren. Es ist ebenfalls nothwendig, dafs die Mischung von Nitropopulinsäure und Nitropicrinsäure zusammen ausgefällt werde durch Saturation mit Kali, und dafs beide Säuren von der Mutterlauge entfernt werden, ehe man die Trennung derselben vornehmen kann. Denn bei Anwesenheit von viel harziger Materie, oder einer bedeutenden Menge von unorganischen Salzen, krystallisirt weder das nitropopulinsaure noch das nitropicrinsaure Kali leicht aus. Die Mutterlauge enthält immer eine grofse Menge von vierfach-kleesaurem Kali und freier Kleesäure, welche Letztere nicht mittelst Kalk entfernt werden kann, indem das basische Kalksalz von Nitropopulinsäure fast eben so schwerlöslich ist in Wasser, als neutraler kleesaurer Kalk. — Während der Reinigung der Nitropopulinsäure ist es zweckmäfsig, die Lösungen nicht lange der Luft auszusetzen, und die getrock-

nete Säure mufs in wohl verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden, da sie sonst schnell gelb wird.

Die an der Luft getrocknete Nitropopulinsäure verliert im Vacuo 7,21 pC. Wasser : 0,957 Grm. verloren im Vacuo 0,069 = 7,21 pC.

Die im Vacuo getrocknete Säure gab beim Verbrennen mit Kupferoxyd und Kupferspähnen die folgenden Resultate :

I. 0,323 Grm. gaben 0,4355 CO_2 und 0,05 HO.

II. 0,339 Grm. gaben 0,455 CO_2 und 0,058 HO.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der qualitativen Methode von Liebig ausgeführt :

Röhren	Vol. der gemischten Gase	Vol. nach der Absorption von CO_2, oder N	Vol. von CO_2
1	33	4	29
2	25	3	22
3	32	4	28
4	39	5	34
5	24	3	21
6	27	3½	23½
7	33	4	29
8	35	4½	30½
9	29	3½	25½
10	33	4	29
11	32	4	28
12	43	5½	37½
13	37	4½	32½
14	28	3½	24½
15	36	4½	31½
16	33	4	29
17	27	3½	23½
18	32	4	28
	578	72	506

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dafs der Stickstoff

in der Säure sich zu dem Kohlenstoffgehalt fast genau wie 2 zu 14 oder 1 zu 7 verhält, und die Berechnung giebt demgemäfs = 12,23 pC. Stickstoff.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	1050,0	36,84	36,77	36,64
H_4	50,0	1,75	1,71	1,79
N_2	350,5	12,30	12,23	12,23
O_{14}	1400,0	49,11	49,29	49,34
	2850,5	100,00	100,00	100,00

1 Aeq. Nitropopulinsäure zuerst an der Luft und dann im

	berechnet		gefunden
Vacuo getrocknet =	2850,5	92,69	92,79
2 Aeq. Wasser =	225,0	7,31	7,21
	3075,5	100,00	100,00

Die Formel der in Vacuo getrockneten Säure, wie sie durch die in der Folge aufzuführenden Analysen des Kali- und Silbersalzes bestätigt worden ist, ist daher :

$$C_{14}H_3N_2O_{13} + HO$$

und die Formel der an der Luft getrockneten Säure :

$$C_{14}H_3 N_2O_{13} + HO + 2 Aq.$$

Nitropopulinsaures Kali.

Eine Portion von diesem Salze wurde bereitet durch wiederholtes Krystallisiren des rohen nitropopulinsauren Kali's und Reinigen mit thierischer Kohle. Das reine Salz hat eine citronengelbe Farbe und besteht aus kleinen prismatischen Krystallen. Eine zweite Portion des gereinigten Salzes war aus einer Lösung, die mit einigen Tropfen Kalilauge leicht alkalisch gemacht worden war, abgeschieden worden. Beide Theile waren zuerst im Vacuo und dann bei 212° F. getrocknet worden und hatten bei letzterer Temperatur keinen Wasserverlust erlitten. Die Analyse wurde folgendermafsen ausge-

führt : Eine gewogene Quantität des Salzes wurde in einem bedeckten Platintiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure angefeuchtet und sehr gelinde erhitzt, und erst nachdem der gröfste Theil des Säuregemisches verflüchtigt war, wurde die Hitze allmählig verstärkt. Man setzte zuletzt noch ein wenig Schwefelsäure zu und erhitzte von Neuem, unter Zufügung einer kleinen Quantität kohlensauren Ammoniaks.

I. 0,300 Grm. des Salzes gaben 0,0987 KO, SO_3 = 0,0532 KO = 17,73 pC.

II. 0,299 Grm. des Salzes gaben 0,097 KO, SO_3 = 0,047 KO = 17,42 pC.

0,2723 Grm. des Salzes gaben 0,317 CO_2 und 0,029 HO.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{14}	1050,0	31,57	31,74	—
H_3	37,5	1,12	1,17	—
N_2	350,5	—	—	—
O_{13}	1300,0	—	—	—
KO	588,0	17,70	17,73	17,42
	3326,0			

Nitropopulinsaures Silberoxyd.

Das Silbersalz wurde bereitet durch Auflösen von Silberoxyd in einer heifsen wässerigen Lösung von Nitropopulinsäure. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzte sich das Salz in kleinen körnigen Krystallen ab, welche bei 212° F. getrocknet und dann analysirt wurden.

0,448 Grm. des Salzes gaben 0,190 Silberchlorid = 0,1536 Silberoxyd.

I. 0,6205 Grm. des Salzes gaben 0,562 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

II. 0,379 Grm. des Salzes gaben 0,347 Kohlensäure und 0,031 Wasser.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
C_{14}	1050,00	25,07	24,70	24,97
H_8	37,50	0,89	0,98	0,90
N_2	350,50	—	—	—
O_{13}	1300,00	—	—	—
AgO	1449,01	34,60	34,28	—
	4187,01			

Nitropopulinsaures Natron.

Dieses Salz wurde bereitet durch genaues Saturiren einer heifsen Lösung von Nitropopulinsäure mit kohlensaurem Natron. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzte sich das Natronsalz in kleinen spiefsigen Krystallen ab, die ebenfalls schwerlöslich in Wasser sind.

0,170 Grm. des Salzes, im Vacuo getrocknet, gaben 0,048 NaO, SO_3 = 0,0209 NaO = 12,29 pC.

	berechnet		gefunden
C_{14}	1050,0	—	—
H_8	37,5	—	—
N_2	350,5	—	—
O_{13}	1300,0	—	—
NaO	387,0	12,39	12,29
	3125,0		

Nitropopulinsaures Ammoniak wird auf dieselbe Weise bereitet, wie das Kali- und Natronsalz, und verhält sich in seinen Eigenschaften ganz ähnlich.

Neutraler nitropopulinsaurer Baryt.

Das neutrale Barytsalz erhält man leicht, indem man eine heifse wässerige Lösung von Nitropopulinsäure mit einer heifsen Lösung von caustischem Baryt versetzt. Man setzt vorsichtig so lange Barytwasser zu, als sich der anfangs entstehende

Niederschlag beim Umschütteln der Flasche wieder löst. Die filtrirte Flüssigkeit setzt nach dem Erkalten kleine körnige Krystalle ab, welche zuerst im Vacuo und nachher im Wasserbade getrocknet wurden. Man fand ihre Zusammensetzung wie folgt :

0,231 Grm. des Salzes mittelst SO_3 analysirt gaben 0,091 BaO, SO_3 = 0,0597 BaO = 25,84 pC.

	berechnet		gefunden
C_{14}	1050,00	—	—
H_8	37,50	—	—
N_2	350,50	—	—
O_{13}	1300,00	—	—
BaO	954,85	25,85	25,84
	3692,85		

Basischer nitropopulinsaurer Baryt.

Man erhält diese Verbindung, indem man eine heifse Lösung von caustischem Baryt zu einer heifsen Lösung von Nitropopulinsäure sezt, so lange ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag, der aus sehr kleinen Krystallen besteht, mufs schnell auf einem Filter gesammelt und mit heifsem destillirtem Wasser gewaschen werden, wodurch nur sehr wenig gelöst wird. Das Salz erlitt nach dem Trocknen im Vacuo keinen weiteren Wasserverlust bei 212° F.

0,241 Grm. des Salzes gaben 0,151 BaO, SO_3 = 0,0991 BaO = 41,12 pC.

	berechnet		gefunden
C_{14}	1050,0	—	—
H_8	37,5	—	—
N_2	350,5	—	—
O_{13}	1300,0	—	—
BaO_2	1909,0	41,08	41,12
	4647,0		

Nitropopulinsaures Bleioxyd.

Neutrale und basische Bleioxydverbindungen von Nitropopulinsäure können erhalten werden durch Behandlung einer heifsen Lösung des Kalisalzes mit neutralem oder basischem essigsauren Bleioxyd. Diese beiden Bleioxydverbindungen sind unlösliche pulverige Niederschläge.

Populus nigra.

In der Absicht zu entscheiden, ob die Nitropopulinsäure auch von andern Species von Populus dargestellt werden könne, wurde eine Quantität der Zweige von Populus nigra in Stücke zerschnitten, mit Wasser gekocht, und der Auszug — wie früher angegeben — ebenfalls zur Extractdicke eingedampft und mit verdünnter Salpetersäure erhitzt. Die erhaltenen Producte bestanden hauptsächlich aus einer Säure, welche alle die äusseren Eigenschaften von Nitropopulinsäure zeigte, mit einer bedeutenden Menge von Nitropicrinsäure. Um jedoch die Identität der Ersteren mit Nitropopulinsäure darzulegen, wurde eine Portion in der bereits beschriebenen Weise gereinigt und der Analyse unterworfen.

0,2325 Grm. dieser Säure im Vacuo getrocknet gaben 0,314 CO_2 und 0,040 HO.

	berechnet	gefunden
C	36,84	36,81
H	1,75	1,90

Zwei Quantitäten des Kalisalzes, zu verschiedenen Zeiten dargestellt, wurden ebenfalls analysirt:

I. Bereitung. 0,2355 Grm. gaben 0,0378 KO, SO_3 = 0,0421 KO = 17,45 pC. KO.

II. Bereitung. 0,214 Grm. gaben 0,07 KO, SO_3 = 0,0378 KO = 17,65 pC. KO.

Die berechnete Quantität von KO in dem nitropopulinsauren Salze ist 17,70 pC. Es ist daher mit Wahrscheinlich-

keit anzunehmen, dafs auch die übrigen Species von Populus Nitropopulinsäure liefern, und ich denke, dafs Letztere sich als characteristisch für diese Pflanzengattung ausweisen wird. — Aus den Untersuchungen von Braconnot und andern Chemikern ist es schon längst bekannt, dafs die Populusarten zwei analoge krystallinische Körper, nämlich Salicin und Populin enthalten. — Salicin, wie Piria zuerst gezeigt hat, liefert nun durch Destillation mit doppelt-chroms. Kali und Schwefelsäure die salicylige Säure, und als ich dem zu Folge verschiedene Quantitäten der Extracte von Populus balsamifera und Populus nigra der Destillation mit doppelt-chroms. Kali und Schwefelsäure unterwarf, konnte ich aus Beiden derselben beträchtliche Mengen von salicyliger Säure erhalten. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs diese beiden Populusspecies Salicin enthalten, welches wohl die Quelle von einem Antheil der zu gleicher Zeit gebildeten Nitropicrinsäure ist. Die Nitropopulinsäure, welche characteristisch für die Gattung Populus ist, möchte wohl das Resultat der Einwirkung der Salpetersäure auf das in jenen Pflanzen enthaltene Populin sein; ob ich gleich diese Ansicht für jetzt blofs als eine wahrscheinliche Vermuthung aufstelle. — Um mich völlig zu überzeugen, dafs die andere stickstoffhaltige Säure, welche die Nitropopulinsäure aus diesen beiden Populusarten begleitete, wirklich Nitropicrinsäure war, wie die äufseren Eigenschaften anzudeuten schienen, wurde eine Quantität des Kalisalzes gereinigt und der Analyse unterworfen:

0,555 Grm. gaben 0,182 KO, SO_3 = 0,0984 KO

0,4075 Grm. gaben 0,401 CO_2 und 0,028 HO.

	berechnet		gefunden
C_{12}	900,00	26,94	26,83
H_2	25,00	0,75	0,76
N_3	525,75	15,74	—
O_{13}	1300,00	38,94	—
KO	588,94	17,63	17,73
	3339,69	100,00	

Diese Resultate zeigen, dafs die fragliche Säure wirklich Nitropicrinsäure ist, wie ich angenommen hatte.

Zum Schlusse stelle ich hier zur Uebersicht die Formeln von Nitropopulinsäure und ihrer Salze zusammen :

Nitropopulinsäure im Vacuo getr.	= HO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$
Nitropopulinsäure an der Luft getr.	= HO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$ + 2 aq.
Kalisalz	KO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$
Natronsalz	NaO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$
Neutrales Barytsalz . . .	BaO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$
Basisches Barytsalz . . .	2 BaO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$
Silbersalz	AgO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$

Folgendes sind die Formeln von einigen stickstoffhaltigen Säuren, welche der Nitropopulinsäure mehr oder weniger nahe stehen :

Indigsäure	HO, $C_{14}H_4NO_9$
Nitropopulinsäure . . .	HO, $C_{14}H_3N_2O_{13}$
Nitrophenessäure	HO, $C_{12}H_3N_2O_{13}$
Nitropicrinsäure	HO, $C_{12}H_2N_3O_{13}$
Oxypicrinsäure	HO, $C_{12}H_2N_3O_{15}$

Man sieht daraus, dafs Nitropopulinsäure sich von Nitrophenessäure nur durch zwei weitere Aeq. Kohlenstoff unterscheidet.

Salix Ruselliana.

Von den Zweigen der Salix Russelliana wurde ebenfalls auf die beschriebene Weise ein Extract bereitet. Dasselbe lieferte durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure eine grofse Menge von Oxalsäure und Nitropicrinsäure, jedoch keine Nitropopulinsäure.

Die folgenden hier aufgezählten Bäume und Gesträuche geben ebenfalls, bei Behandlung mit Salpetersäure, Oxalsäure und Nitropicrinsäure :

1) Cytisus Laburnum. 2) Swietenia Mahagoni. 3) Pyrus Malus. 4) Crataegus Oxyacantha. 5) Ribes nigrum. 6) Be-

tula Alnus. 7) Ulex europaeus. 8) Calluna vulgaris. 9) Die Wurzel von Curcuma longa. 11) Der Saamenextract von Bixa Orellana (Anotto). 11) Sambucus nigra. 12) Cytisus Scoparius. (Spartium Scoparium. Linn.)

Die Extracte von Quercus robur, und Betula alba gaben bei Behandlung mit Salpetersäure blofs Oxalsäure, aber keine Nitropicrinsäure, noch irgend eine andere analoge stickstoffhaltige Säure. — Von 17 verschiedenen Pflanzenextracten, die mit Salpetersäure behandelt worden waren, lieferten also 15 Nitropicrinsäure, während blofs 2 davon ausschliefslich Oxalsäure gaben. Diese Resultate scheinen daher anzudeuten, dafs überhaupt eine weit gröfsere Anzahl von Pflanzen fähig ist, Nitropicrinsäure zu liefern, als man bisher vermuthet hatte, und dafs solche, die eine Ausnahme machen, blofs eine geringe Anzahl ausmachen. Ich hätte übrigens erwartet, einer gröfsern Mannigfaltigkeit stickstoffhaltiger Säuren zu begegnen, und wundere mich in der That, dafs ich bei dieser Gelegenheit weder Indigsäure noch Oxypicrinsäure auffand. — Da mir bei der Bereitung des Extracts von Cytisus scoparius vor der Behandlung mit Salpetersäure einige Eigenthümlichkeiten aufstiefsen, so sah ich mich veranlafst, dasselbe einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und füge hier die Resultate davon bei.

Spartium Scoparium. Lin.

(Syn. Cytisus Scoparius. Linck.)

Die erste Quantität von dieser Pflanze, welche in Arbeit genommen wurde, war auf einer sandigen, der Sonne ausgesetzten Ebene etwa zwei Meilen östlich von Glasgow gewachsen. Ich erwähne diesen Umstand aus Gründen, welche später eine Erklärung finden werden. Die, obgleich völlig ausgewachsene, Pflanze hatte blofs eine Höhe von 2 bis 2½ Fufs. Sie war von ungemein bitterem Geschmack. Nach dem Zerkleinern

wurde die Pflanze mit einer hinreichenden Menge Wasser 6 bis 8 Stunden gekocht, bis zur völligen Erschöpfung. Der Auszug wurde etwa bis zu $\frac{1}{10}$ abgedampft, und 24 Stunden stehen gelassen. Man fand nach dieser Zeit das Ganze zu einer grünlich braunen gelatinösen Masse erstarrt, welche auf einem Tuche gesammelt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen wurde. Diese sehr unreine Gelatine bestand hauptsächlich aus einem krystallinischen gelben Farbstoffe (*Scoparin*), verunreinigt mit Chlorophyll und Eisenoxyd, welches Letztere von dem Gefäfse herrührte, worin die Pflanze gekocht worden war. Aufserdem fand sich aber noch eine kleine Quantität einer flüchtigen organischen Base (*Sparteïn*) beigemengt, welche dieser Gallerte einen sehr bitteren Geschmack ertheilte. Um das Scoparin rein und krystallinisch zu erhalten, ist die rohe Masse zuerst in kochendem Wasser zu lösen, welches mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wird. Die heifse Lösung wird dann mittelst eines mit Baumwolle verstopften Trichters filtrirt. Die klare Flüssigkeit coagulirt nach dem Erkalten wieder zu einer grünlich gelben Gallerte, welche von Neuem gesammelt und mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Nach dem Auspressen der anhängenden Mutterlauge wurde die Masse im Wasserbade zur Trockene verdampft, gepulvert, und wiederum in kochendem Wasser gelöst. Ein grofser Theil des Chlorophylls blieb hierbei ungelöst zurück, und wurde durch Filtration getrennt. Anstatt des Abdampfens zur Trockene, wie soeben angegeben wurde, kann ein grofser Theil des anhängenden Chlorophylls auch durch lang fortgesetztes Kochen abgeschieden werden, oder noch schneller dadurch, dafs man die Flüssigkeit vor dem Filtriren zu einem gewissen Grade erkalten läfst, wobei der unreinere Antheil sich zuerst absetzt. Wird das auf die eine oder die andere dieser Methoden dargestellte gallertartige Scoparin bei gelinder Wärme an der Luft oder im Vacuo getrocknet, so stellt es

eine blafs gelbe, manchmal grünlich gelbe spröde Masse dar, die vollkommen amorph ist. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Weingeist, aber ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist. Die Farbe seiner wässerigen Lösung ist blafsgelb mit einem Stich in's Grüne, die alkoholische Lösung blafsgelb. Es löst sich ungemein leicht in kaustischen und kohlensauren Alkalien, und bildet damit intensiv gelbgrüne Lösungen. Löst man Scoparin in der Kälte mit ein wenig Ammoniak oder kohlensaurem Natron, und übersättigt dann mit Salzsäure oder Essigsäure, so erhält man einen weifsen Niederschlag, der nun aber etwas compacter erscheint als die früher aus kochendem Wasser abgeschiedene Gallerte. Wird dieser Niederschlag gewaschen und wieder in kochendem Wasser gelöst, so erhält man eine rein hellgelbe Lösung, welche bei sehr langsamem Erkalten eine kleine Menge blafsgelber sternförmiger Krystalle absetzt, die sich an den Wänden des Glases anlegen, während in der Mitte des Gefäfses ein Theil des Scoparin's im gallertartigen Zustande abgeschieden ist. — Da Scoparin aus seinen wässerigen Lösungen nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist, so wurde eine Quantität der halb gereinigten Gallerte im Wasserbade zur Trockene verdampft, gepulvert und mit kochendem Weingeist behandelt. Eine kleine Portion war ungelöst geblieben. Die gelbgrüne Lösung, welche etwa einen Tag lang in einem bedeckten Glase gestanden hatte, hatte keine Krystalle abgesetzt; als man aber eine kleine Portion des Weingeists bei gelinder Wärme verdampfte, so schied sich das Scoparin als eine Gallerte aus. Das Ausgeschiedene wurde daher wieder durch Erhitzen der Flüssigkeit gelöst, und letztere der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach etwa zwei oder drei Tagen hatten sich die Wände des Glases allmählig mit kleinen sternförmigen Krystallen bedeckt, ganz ähnlich denen, welche man durch langsames Erkalten der wässerigen Lösung erhalten

hatte. Diese Krystalle wurden durch Pressen zwischen Fliefspapier getrocknet, und von Neuem in heifsem Weingeist gelöst. Nach etwa 12 Stunden setzten sich wieder die blafsgelben Krystalle im reinen Zustande ab. Kocht man diese Krystalle mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge starken Alkohols, so löst sich eine Portion davon, während die andere, welche zurückbleibt, anscheinend eine Art von Molecularveränderung erleidet und sofort sehr schwerlöslich wird in Wasser und Weingeist. Aus diesem (anscheinend allotropischen) Zustande läfst sich die Substanz leicht wieder in den ursprünglichen zurückführen durch Auflösen in Ammoniak und Ausfällen mittelst Essigsäure, wobei man eine compacte Gallerte erhält, die eben so löslich ist wie zuvor. Erhitzt man dieselbe daher wieder mit heifsem Wasser, so löst sie sich leicht, und beim langsamen Erkalten scheiden sich wieder die charakteristischen Krystalle von Scoparin aus. — Scoparin auf die eine oder die andere der beschriebenen Methoden dargestellt, hat, wie ich sogleich zeigen werde, immer dieselbe Zusammensetzung. Es ist geschmacklos und geruchlos, und reagirt weder auf Lackmus-, noch auf Curcumapapier. Es löst sich sehr leicht in caustischen und kohlensauren Alkalien, und ebenfalls zu einem gewissen Grade in concentrirten Säuren. Die Farbe der Lösungen ist grüngelb. Beim Kochen dieser alkalinischen oder sauren Lösungen wird es zersetzt und in eine grünlichbraune harzige Materie umgewandelt. Scoparin löst sich ziemlich leicht in Kalk- und Barytwasser, doch nicht in demselben Grade als in Ammoniak, Kali und Natron. Ueberläfst man seine ammoniakalische Lösung der freiwilligen Verdunstung an der Luft, so verflüchtigt sich fast alles Ammoniak, und der Rückstand besteht aus einer grünen, gelatinösen Masse. Eine Bleichkalklösung färbt Scoparin dunkelgrün. Durch Salpetersäure wird es zu Nitropicrinsäure zersetzt. Mit Brom färbt sich Scoparin braungrün, ohne eine krystallinische Verbindung zu bilden.

Die Lösungen von Scoparin werden weder von salpeters. Silberoxyd, noch von Quecksilberchlorid gefällt. Mit neutralem und basischem essigsaurem Bleioxyd erhält man grüngelbe, flockige Niederschläge, die wenig constant zu sein scheinen. Das im Vacuo getrocknete Scoparin erlitt keinen weiteren Verlust beim Erhitzen zu 100° C. Beim Erhitzen in einer Glasröhre bläht es sich auf und verkohlt, ohne zu sublimiren. Auf dem Platinmesser erhitzt, verbrennt es mit heller gelber Flamme.

I. 0,2740 Grm. Scoparin, wiederholt aus gewöhnlichem Weingeist krystallisirt und im Vacuo getrocknet, gaben 0,578 CO_2 und 0,134 HO.

II. 0,286 Grm. Scoparin aus absolutem Alkohol krystallisirt gaben 0,606 CO_2 und 0,135 HO.

III. 0,2725 eines gelatinösen Scoparins aus absolutem Alkohol abgeschieden gaben 0,578 CO_2 und 0,133 HO.

IV. 0,210 Grm. Scoparinrückstand von der Behandlung mit Alkohol, in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure ausgefällt und aus heifsem Wasser krystallisirt, gaben 0,444 CO_2 und 0,099 HO.

V. 0,2775 gelatinöses Scoparin nur mit Wasser gereinigt gaben 0,586 CO_2 und 0,131 HO.

	berechnet		gefunden				
			I.	II.	III.	IV.	V.
21 C	1575,0	58,06	57,53	57,76	57,83	57,66	57,60
11 H	137,5	5,07	5,43	5,24	5,41	5,23	5,42
10 O	1000,0	36,87	37,04	37,00	36,76	37,11	36,98
	2712,5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Formel $C_{21}H_{11}O_{10}$, welche aus diesen Analysen von Scoparin abgeleitet wurde, ist nur eine empirische, da es mir bis jetzt noch nicht gelang, irgend eine feste Verbindung darzustellen, aus welcher sich sein Atomgewicht hätte berechnen lassen. Aus der obigen Beschreibung der Eigenschaften des

Scoparin's geht hervor, dafs es unter die sehr zahlreiche Klasse von Farbstoffen gehört, welche, wenn sie überhaupt irgend einen bestimmten chemischen Charakter besitzen, nur als sehr schwache Säuren anzusehen sind. So wenig hervorstechend aber auch die chemischen Eigenschaften von Scoparin sind, so scheint es doch wichtige medicinische Kräfte zu besitzen. Denn durch eine ziemlich ausgedehnte Reihe von Versuchen, die sowohl mit Menschen als mit Thieren angestellt worden waren, sehe ich mich zu dem Schlusse veranlafst, dafs Scoparin das diuretische Princip des Spartium scoparium ist. Diese Pflanze war in der That sehr geschätzt und als ein Diureticum anempfohlen, sowohl von Dr. Mead als auch von Dr. Cullen; beide fanden dieselbe sehr wirksam in Anfällen von Wassersucht, und in neuerer Zeit haben Dr. Pearson und Dr. Pereira sie von Neuem empfohlen als das sicherste Diureticum bei Wassersucht. Ich werde auf diesen Gegenstand noch einmal zurückkommen am Schlusse dieser Abhandlung.

Sparteïn.

Die saure Mutterlauge des rohen Scoparin's wurde durch Verdampfen concentrirt und mit einem beträchtlichen Ueberschusse von Soda in einem geräumigen Destillirapparat gekocht. Um das Uebersteigen zu verhüten, wurde anfangs nur mäfsig erhitzt, später aber das Feuer verstärkt und die Flüssigkeit stets in lebhaftem Kochen unterhalten, indem man so lange Wasser nachgofs, als das Destillat einen stark bittern Geschmack hatte. Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt und wiederholt rectificirt. Die bei der letzten Rectification zuerst übergegangene Flüssigkeit bestand hauptsächlich aus Ammoniak; nach einiger Zeit aber zeigte sich eine kleine Quantität eines farblosen schweren Oeles (Sparteïn), das sich bald zu Boden senkte. Die Menge von Oel, die sich überhaupt aus irgend einer Portion von Flüssigkeit ausschied, war nie-

mals beträchtlich, aber die Abscheidung desselben dauerte eine lange Zeit fort, und durch Zurückgiefsen der vom Oele getrennten klaren Flüssigkeiten wurden immer neue Mengen von Oel geraume Zeit hindurch erhalten. — Das in der eben beschriebenen Weise erhaltene Sparteïn ist von dem anhängenden Ammoniak sehr leicht zu befreien durch wiederholtes Waschen mit kaltem Wasser, in welchem diese ölige Base nur sehr wenig löslich ist. Sparteïn ist ein dickflüssiges, farbloses Oel, im frisch destillirten Zustande völlig durchsichtig, wird jedoch in Berührung mit Wasser schon nach einigen Stunden opalescirend. Im Verlaufe von 8 bis 14 Tagen bildet sich auf der Berührungsfläche mit dem Wasser eine dünne weifse Haut, und wenn nur wenig Wasser vorhanden ist, so löst es sich nach und nach in dem Oele auf. Der Luft ausgesetzt färbt sich Sparteïn schon nach einigen Tagen braun. — Es ist schwerer als Wasser. Sein Geruch ist schwach, etwas ähnlich dem des Anilin's. Sein Geschmack ausnehmend bitter. Es reagirt stark alkalisch und neutralisirt die Säuren vollkommen. Mit Salzsäure zusammengebracht geht es sogleich in Verbindung; wegen seiner geringen Flüchtigkeit jedoch bilden sich nur wenige weifse Nebel. Durch Verdampfen unter der Luftpumpe konnte weder die neutrale, noch die schwach saure salzsaure Lösung zum Krystallisiren gebracht werden. Dasselbe war der Fall mit salpetersauren Lösungen. Durch lange fortgesetztes Kochen mit rauchender Salpetersäure zersetzt sich das Sparteïn langsam. Nachdem man die Flüssigkeit durch Abdampfen von der überschüssigen Säure befreit hatte, erhielt man durch Zusatz von Wasser einen leichten, flockigen Niederschlag, und nach der Trennung des letzteren ein gelb gefärbtes Filtrat. Bei Behandlung einer kleinen Portion dieser Flüssigkeit mit Bleichkalklösung erhielt man Chlorpicrin. Ein anderer Theil davon mit Kali gesättigt und destillirt, lieferte eine anscheinend neue

flüchtige Base. Durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure wird das Sparteïn ebenfalls zersetzt, die Lösung nimmt dann einen Geruch nach Mäusen an. Bringt man einige Tropfen Brom mit Sparteïn zusammen, so verwandelt es sich unter beträchtlicher Entwicklung von Wärme in ein braunes Harz. — Bleichkalklösung bringt mit Sparteïn keine besondere Reaction hervor. Durch Destillation mit trockenem caustischem Kali bildet sich kein Anilin. — Eine Quantität von Sparteïn wurde mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, und nachdem es durch Abgiefsen von dem Letzteren getrennt, der Destillation unterworfen. Wegen seines ungewöhnlich hohen Kochpunktes jedoch, der bei 550° F. ist, destillirte es sehr langsam über und färbte sich zu gleicher Zeit etwas gelb. Eine zweite Portion wurde mit besserem Erfolge in einem Strome von trockenem Kohlensäuregas rectificirt, und sofort beinahe farblos erhalten. Das rectificirte Oel hatte einen von dem ursprünglichen etwas verschiedenen, unangenehmen Geruch angenommen. Aus der Analyse des Oeles und der daraus dargestellten Salze zeigten sich jedoch in der Folge, dafs das Erstere keine wesentliche Veränderung erlitten hatte. — Eine andere Quantität von farblosem Sparteïn, welches im wasserhaltigen Zustande und daher bei viel niedrigerer Temperatur rectificirt worden war, wurde im Vacuo über Schwefelsäure getrocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verlor; — es waren etwa zehn Tage hierfür erforderlich. Das Oel hatte sich auch bei dieser Behandlungsweise etwas gelb gefärbt, ohne jedoch seinen Geruch verändert zu haben.

I. 0,247 Grm. des mit Chlorcalcium getrockneten Sparteïns gaben 0,6945 CO_2 und 0,246 HO.

II. 0,2545 des im Vacuo getrockneten Sparteïns gaben 0,716 CO_2 und 0,256 HO.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
15 C	1125,0	76,91	76,68	76,70
13 H	162,5	11,10	11,02	11,17
N	175,2	11,99	12,30	12,13
	1462,7	100,00	100,00	100,00

Nitropicrinsaures Sparteïn.

Da die einfachen Salze von Sparteïn, nämlich das salzsaure und salpetersaure Salz, sehr löslich in Wasser und äufserst schwer krystallisirbar sind, so schien es wünschenswerth, zu versuchen, ob nicht eine organische Säure zu besseren Resultaten führen würde; es wurde daher wegen ihrer Schwerlöslichkeit Nitropicrinsäure hiefür gewählt. Eine in der Kälte gesättigte Lösung von Nitropicrinsäure in Weingeist wurde zum Kochen erhitzt und dann nach und nach zu einer heifsen weingeistigen Lösung von Sparteïn gesetzt. Jeder Zusatz von Nitropicrinsäure brachte anfangs einen gelben, milchigen Niederschlag hervor, der sich beim Umschütteln wieder auflöste; sobald jedoch die Nitropicrinsäure in hinreichender Quantität zugesetzt war, entstand ein voluminöser, krystallinischer Niederschlag, der sich nicht wieder auflöste. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit etwas heifsem Wasser gewaschen, und dann in einer ziemlich beträchtlichen Menge kochenden Weingeistes gelöst, und filtrirt. Beim Erkalten setzte sich nitropicrinsaures Sparteïn in langen glänzenden Nadeln ab. Diese Krystalle sind oft 1 bis 2 Zoll lang, sehr brüchig, und überhaupt so ähnlich dem nitropicrinsauren Kali, dafs man sie mit dem Auge nicht unterscheiden kann. Nitropicrinsaures Sparteïn ist in kaltem Wasser und Weingeist nur wenig löslich, und auch bei der Kochhitze ist es so schwer löslich, dafs es leicht von etwa anhängender Nitropicrinsäure getrennt werden kann. Es ist ein Salz von beträchtlicher

Stabilität, so dafs es an der Luft durchaus keine Veränderung erleidet. Selbst schwache Kalilauge zersetzt es nicht in der Kälte; beim Erhitzen bildet sich nitropicrinsaures Kali, unter Ausscheidung von Sparteïn. Das trockene Salz detonirt beim Erhitzen ziemlich stark. Das nitropicrinsaure Sparteïn wurde im Vacuo getrocknet, und erlitt bei fernerem Erhitzen im Wasserbade keinen Verlust mehr.

Zwei zu verschiedenen Zeiten dargestellte Salze gaben die folgenden Resultate bei der Analyse :

I. 0,272 Grm. gaben 0,464 CO_2 und 0,1165 HO.

II. 0,2615 Grm. gaben 0,449 CO_2 und 0,1145 HO.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs, die nach der qualitativen Methode von Liebig ausgeführt wurde, erhielt man ein Verhältnifs von 72 Vol. Stickstoff auf 499 Vol. Kohlensäure, welches = 8 : 55½ oder nahezu = 4 : 27 ist.

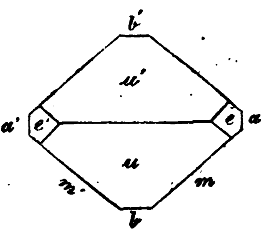
	berechnet		gefunden	
			I.	II.
27 C	2025,0	46,81	46,51	46,63
16 H	200,0	4,62	4,75	4,86
4 N	700,8	16,20	15,68	15,68
14 O	1400,0	32,37	33,06	32,83
	4325,8	100,00	100,00	100,00

Die rationelle Formel des nitropicrinsauren Sparteïn's ist daher $C_{15}H_{13}N$, $C_{12}H_2N_3O_{13}$, HO.

Sparteïnplatinchlorid.

Versetzt man eine salzsaure Lösung von Sparteïn mit einem Ueberschusse von Platinchlorid, so scheidet sich sogleich ein reichlicher gelber Niederschlag aus, der fast unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist ist. Durch Kochen mit reinem Wasser oder reinem Weingeist wird das Salz zersetzt; es löst sich jedoch ohne Zersetzung beim Erwärmen mit concentrirter, oder mit der gleichen Menge Wasser verdünnter Salzsäure. Nach

dem Erkalten scheidet sich das Salz in schönen regelmäfsigen Krystallen von ansehnlicher Gröfse und beträchtlichem Glanze aus Es sind rectanguläre Prismen mit triangulären Flächen an beiden Enden, ähnlich den Krystallen der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, wenn sie sich aus neutralem oder basischem Urin abscheidet. Das Platinsalz, welches der Luft ausgesetzt sich völlig unverändert erhält, wurde mit wenig Weingeist gewaschen, sodann im Vacuo getrocknet und der Analyse unterworfen. Ich setze hier eine krystallographische Beschreibung nebst Messung und Zeichnung der Krystalle bei, die ich wiederum, wie frühere ähnliche Gefälligkeiten, dem Herrn Professor W. H. Miller in Cambridge verdanke.



Sparteïnplatinchlorid.
Prismatisch.

Symbole der einfachen Formen :
a 100, b 010, u 011, e 101, m 110.

Neigungswinkel der Normalen der Flächen :

ab	90°	0'
ub	37	18
uu'	105	24
ea	41	6
ee'	97	48
ma	48	52
mb	41	8
mm'	82	16

Vier zu verschiedenen Zeiten dargestellte Quantitäten des Salzes gaben die folgenden analytischen Resultate :

I. 0,2240 Grm. gaben 0,065 Pt.
II. 0,709 Grm. gaben 0,203 Pt.
III. 0,369 Grm. gaben 0,106 Pt.
IV. 0,466 Grm. gaben 0,134 Pt.

I. 0,4879 Grm. gaben 0,475 CO_2 und 0,217 HO.
II. 0,3573 Grm. gaben 0,345 CO_2 und 0,1528 HO.
0,8531 Grm. gaben 1,06 ClAg = 0,2621 Cl.

	berechnet		gefunden I.	II.		
15 C	1125,0	26,38	26,55	26,33	—	—
16 H	200,0	4,68	4,99	4,74	—	—
N	175,2	4,10	—	—	—	—
2 O	200,0	4,73	—	—	—	—
Pt	1233,5	28,93	29,02	28,63	28,73	28,75
3 Cl	1329,6	31,18	30,72	—	—	—
	4263,3	100,00				

Da sich sofort aus diesen Analysen herausstellte, dafs das im Vacuo getrocknete Sparteïnplatinchlorid 2 Aeq. Wasser enthielt, so wurde eine Quantität davon im Wasserbade bis zu 212° F. erhitzt. Es gab jedoch bei dieser Temperatur sein Wasser nur sehr langsam ab; man erhitzte daher bis zu 266° F., wo es in etwa 12 Stunden 5,54 pC. Wasser verlor, ohne bei fernerem Erhitzen bis zu 300° F. irgend eine weitere Veränderung zu erleiden.

1,892 Grm. verloren bei 266° F. 0,105 = 5,54 pC. Wasser.

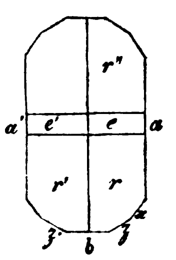
Die berechnete Quantität für 2 Aeq. beträgt = 5,57 pC.

Die Formel des im Vacuo getrockneten Platinsalzes ist nach dem Obigen $C_{15}H_{13}N$, ClH + $PtCl_2$ + 2 aq.

Sparteïnquecksilberchlorid.

Wenn man zu einer salzsauren Lösung von Sparteïn eine mäfsig concentrirte Lösung von Quecksilberchlorid setzt, so bildet sich sogleich ein weifser krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde auf einem Filter gesammelt, gewaschen und in mäfsig verdünnter Salzsäure durch Erhitzen gelöst. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in ansehnlichen rhombischen

Prismen von starkem Glanze aus. Die folgende Messung der Krystalle verdanke ich ebenfalls der Güte des Herrn Professor Miller in Cambridge :



Sparteïnquecksilberchlorid.

Prismatisch.

Symbole der einfachen Formen :

a 100, b 001, c 101, x 210, z 120, r 111.

Die Neigungswinkel der Normalen der Flächen sind :

ba	90°	0′
za	65	39
xa	28	55
zz′	48	42
ea	62	35
ce′	54	50
ra	65	46
rb	63	3
re	26	57
rr′	48	28
rr″	53	54
r′r″	75	24

Spaltung : a sehr vollkommen und leicht zu erhalten.

Die Flächen b, e, x sind sehr schmal, und fehlen gewöhnlich gänzlich.

Sparteïnquecksilberchlorid ist fast unlöslich in Wasser und Weingeist, seine Löslichkeit nimmt aber bedeutend zu durch Zusatz von Salzsäure. Das Salz wurde zuerst im Vacuo getrocknet und erlitt dann keinen weiteren Verlust von Wasser bei 212° F. Folgendes sind die Resultate der Analyse. (Die gefundene Menge von Wasserstoff ist, wie man sehen wird, etwas zu hoch, was von einem kleinen Antheil von Quecksilber herrührt, welches in die Chlorcalciumröhre überdestil-

lirte. Die Bestimmung des Quecksilbers geschah durch Fällen mittelst Schwefelwasserstoff.)

I. 0,785 Grm. gaben 0,3105 HgS = 0,2676 Hg.

II. 0,806 Grm. gaben 0,319 HgS = 0,275 Hg.

0,7145 Grm. gaben 700 AgCl = 0,1731 Cl.

0,5530 Grm. gaben 0,624 CO_2 und 0,262 HO.

	berechnet		gefunden	
15 C	1125,0	31,14	30,77	—
14 H	175,0	4,84	5,26	—
N	175,2	4,87	—	—
Hg	1250,9	34,62	34,08	34,11
2 Cl	886,4	24,53	24,22	—
	3612,5	100,00		

Die Formel des Quecksilbersalzes ist daher $C_{15}H_{13}N$, ClH + HgCl.

Durch Vermischen einer salzsauren Lösung von Sparteïn mit Goldchlorid erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag. Derselbe ist sehr schwer löslich in Wasser und Weingeist, löst sich aber ebenfalls in Salzsäure beim Erwärmen, und setzt sich beim Erkalten in glänzenden glimmerartigen Krystallen ab.

Setzt man Sparteïn zu einer Lösung von neutralem Kupferchlorid, so erhält man einen grünen Niederschlag, welcher Sparteïn enthält und wahrscheinlich aus einem Doppelsalze besteht. Aehnliche Verbindungen bilden sich mit neutralem und basischem essigsaurem Bleioxyd.

Sparteïn besitzt sehr stark narkotische Eigenschaften. Ein einziger Tropfen, davon in Essigsäure gelöst, wurde einem Kaninchen eingegeben, und verursachte sogleich grofse Aufregung und eine Art von Berauschung. Dieser Zustand dauerte ungefähr 5 bis 6 Stunden, und einen grofsen Theil dieser Zeit brachte das Thier in einem Zustande von Betäubung hin, aus dem es nur mit Schwierigkeit aufgeweckt werden konnte.

Eine gleiche Dose, welche einem kleinem Hunde gegeben wurde, brachte dieselbe Wirkung hervor. Einem grofsen ausgewachsenen Kaninchen wurden vier Gran von der Base gegeben. Das Thier zeigte anfangs die wildeste Aufregung, fiel aber bald in einen tiefen Schlaf, und starb im Verlaufe von drei Stunden, ohne dafs sich starke Convulsionen zeigten. Sparteïn scheint daher ein ziemlich stark narkotisches Gift zu sein, doch jedenfalls in viel geringerem Grade als Coniin und Nicotin.

Obgleich die narkotischen Wirkungen von Spartium scoparium, so viel ich weifs, in keinem medicinischen Buche angemerkt sind, so scheint doch diese Eigenschaft des Krautes dem Landvolke längst bekannt zu sein. So haben z. B. die Schaafhirten oft bemerkt, dafs während des Winters, wenn der Boden mit Schnee bedeckt war, und die Schaafe in Ermangelung anderen Futters hie und da die Zweige dieses Krautes frafsen, die Thiere häufig in einen aufgeregten und nachher betäubten Zustand verfielen, und, wenn unbemerkt von der Heerde zurückgelassen, im Schnee umkamen.

Scoparin, wie ich bereits angegeben habe, wirkt als ein starkes Diureticum; die erforderliche Dose für eine erwachsene Person ist 5 bis 6 Gran. Die Wirkung beginnt in etwa 12 Stunden, und die Quantität des Urins nimmt um mehr als das Doppelte zu. — Ich bin für die obigen Experimente über die physiologischen Wirkungen von Sparteïn und Scoparin meinem Freunde Dr. Arthur Mitchell verpflichtet, der die Gefälligkeit hatte, dieselben auf mein Ersuchen zu unternehmen. Es ist nun klar, dafs bei Anwendung einer Abkochung von Spartium scoparium als Medicin — wie man bisher gewohnt war — der Patient ebensowohl dem narkotischen Einflufs von Sparteïn, als den diuretischen Wirkungen des Scoparins unterworfen wird; ein Resultat, welches im Allgemeinen nicht wünschenswerth sein möchte. Ob ich es nun gleich nicht

für nöthig halte, chemisch reines Scoparin für medicinische Zwecke anzuwenden, so halte ich es doch für zweckmäfsig, dasselbe vorher von Sparteïn zu befreien. Wenn man daher das auf dem Wasserbade eingedickte Decoct von Spartium scoparium zuerst mit etwas verdünnter Salzsäure und dann mit kaltem Wasser wascht, so läfst sich das Sparteïn leicht entfernen, und die grüne gelatinöse Masse, welche auf dem Filter zurückbleibt, wird die diuretischen ohne die narkotischen Eigenschaften der Pflanze besitzen. — Ich hatte am Eingange erwähnt, dafs die erste Quantität der Pflanze, welche für diese Untersuchung angewendet worden war, auf einer freien, der Sonne ausgesetzten, sandigen Stelle gewachsen war. Später wurde eine zweite Menge einer viel stärkeren Pflanze von 5 bis 6 Fufs Höhe, welche von einer schattigen Localität in der Nähe von Lanack gesammelt worden war, in Arbeit genommen. Die Abkochung von dieser Pflanze hatte blos einen schwach bitteren Geschmack, und lieferte kaum den vierten Theil der Ausbeute an Scoparin und Sparteïn, welche die anderen Pflanzen gegeben hatten, obgleich die Pflanzen sowohl von der ersten als von der zweiten Sammlung in ihrem botanischen Charakter völlig übereinstimmten. Diese Beobachtung mag die etwas verschiedenen Resultate, welche ausgezeichnete practische Aerzte in Beziehung auf die diuretische Wirkung von Spartium beobachtet haben, einigermafsen erklären. Wenn daher Einige die Pflanze als sehr wirksam, Andere als unwirksam bezeichneten, mag diefs nicht daher rühren, dafs die Einen Pflanzen anwendeten, die unter günstigen, die Anderen solche, die unter ungünstigen Einflüssen aufgewachsen waren?

Ueber einige Produkte der Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf Nitronaphtalin;

von *R. Piria.* *)

Die wichtigen Resultate, welche *Zinin* bei der Behandlung der Nitroverbindungen gewisser organischer Substanzen mit Schwefelammonium erhielt, bestimmten mich, ähnliche Versuche vorzunehmen, bei welchen ich dieses Reagens durch andre reducirende Körper ersetzte, um zu ermitteln, ob die dadurch erhaltenen Producte immer dieselben bleiben, oder nach Mafsgabe des einwirkenden Körpers Unterschiede darbieten.

Nachdem ich viele vergebliche Versuche angestellt hatte, fand ich, dafs das *schwefligsaure Ammoniak* auf die organischen Substanzen des Typus $M - n\ H + n\ (NO_4)$ energisch einwirkt, indem es dieselben in neue Producte verwandelt. Die Untersuchung dieser Producte bot einige Resultate dar, welche mir die Aufmerksamkeit der Chemiker zu verdienen scheinen.

Bei vorläufigen Versuchen mit verschiedenen in diese Categorie gehörigen Körpern stellte sich heraus, dafs die Nitrobenzoësäure, die Nitrodragonsäure, das Nitronaphtalin, das Binitronaphtalin, die Trinitrophensäure und die Nitrosalicylsäure durch die Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak wesentlich verändert werden, und sich in verschiedene eigenthümliche und durch ihre Eigenschaften ausgezeichnete Producte verwandeln. Da indessen die so erhaltenen Körper sehr leicht durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft verändert werden, und da ihre Reindarstellung nicht wenige Schwierigkeiten darbietet, so schien es mir am besten, die Untersuchung dieser neuen Zer-

---

*) *Sull' azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina e sui prodotti che da quella derivano. Pisa 1850.* Vom Verfasser mitgetheilt.

setzungsweise mit dem Nitronaphtalin zu beginnen, welches am leichtesten und in grofser Menge dargestellt werden kann.

Ich mufs voraus bemerken, dafs ich bei Gelegenheit der Darstellung grofser Quantitäten Nitronaphtalin darauf geführt wurde, das gewöhnlich in den Werken über Chemie hierzu empfohlene Verfahren in etwas zu modificiren. Das Naphtalin wird nämlich, den gewöhnlichen Angaben entgegen, schon in der Kälte von Salpetersäure angegriffen, wenn diese nur sehr concentrirt genommen wird, und nach fünf oder sechs Tagen vollständig in fast reines Nitronaphtalin verwandelt, ohne dafs dabei secundäre Producte entständen, oder salpetrigsaure Dämpfe entwickelt würden. Die besten Verhältnisse sind 1 Gewichtstheil Naphtalin auf 5 oder 6 Gewichtstheile der Salpetersäure des Handels von dem spec. Gew. 1,33. Man mufs dabei zur Beförderung des Contactes, besonders am Anfang, das Gemenge der beiden Substanzen oft mit einem Glasspatel umrühren, um ein Zusammenballen des Productes zu verhindern, weil dieses sonst eine gewisse Quantität des Naphtalins in seiner Masse zurückhalten und dadurch der Einwirkung der Säure entziehen würde.

Das so erhaltene Product zeigt eine rein citrongelbe Farbe und enthält nichts von jener röthlichen öligen Flüssigkeit, welche gewöhnlich das in der Wärme dargestellte Nitronaphtalin begleitet. Nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser in einem Glastrichter, bis zum Verschwinden der sauren Reaction, kann man es sogleich der Einwirkung des schwefligs. Ammoniaks unterwerfen, ohne dafs man erst nöthig hätte, es aus Alkohol krystallisiren zu lassen. Mit Hülfe dieser Methode gelang es mir, die zu beschreibenden Körper in grofser Menge darzustellen und dieselben leichter zu untersuchen.

Nach mehreren Versuchen, um die zur Darstellung der neuen Producte günstigsten Bedingungen und Verhältnisse zu bestimmen, überzeugte ich mich, dafs folgendes Verfahren

am besten zum Ziele führt. Man erwärmt 1 Kilogramm Alkohol mit 200 Grammen des rohen, auf die eben angegebene Art erhaltenen Nitronaphtalins in einem Kolben auf dem Sandbad, und setzt, nachdem alles gelöst ist, 1 Kilogr. einer Lösung von schwefligs. Ammoniak von 1,24 spec. Gew. unter fortdauerndem Erwärmen hinzu, wobei man von Zeit zu Zeit umschüttelt. Die Mischung nimmt alsbald eine röthliche Färbung an, dann wird sie gelblich und bleibt so bis zu Ende der Operation. Läfst man die Flüssigkeit fortwährend schwach sieden, so bildet sich auf der inneren Wand des Kolbens eine dicke krystallinische Kruste von zweifach - schwefligsaurem Ammoniak; diese Kruste verdickt sich in der Art, dafs das Sieden der Flüssigkeit häufig durch plötzliche Dampfentwicklungen unterbrochen wird, welche leicht das Springen des Kolbens bewirken könnten, wenn diesem Uebelstand nicht abgeholfen würde. Prüft man die Flüssigkeit, nachdem sich die krystallinische Kruste gebildet hat, so findet man gewöhnlich eine saure Reaction, und in diesem Falle mufs man so lange pulverförmiges kohlensaures Ammoniak zusetzen, bis die Reaction alkalisch geworden ist und bis zur vollkommenen Lösung der Krystalle. Dieses mufs man wiederholen, so oft sich die saure Reaction zeigt. Unterläfst man diese Vorsichtsmafsregel, so wird die Thionaphtamsäure, welche eine der Hauptproducte der Zersetzung ist, grofsentheils zerstört und es bildet sich eine grofse Menge einer harzigen Materie, welche den regelmäfsigen Fortgang der Operation hindert und die Reindarstellung der übrigen Producte erschwert.

Bedient man sich der angegebenen Mengen, so ist nach einem achtstündigen gelinden und ununterbrochenen Sieden gewöhnlich die Operation vollendet. Um darüber gewifs zu sein, braucht man nur einen Tropfen der Flüssigkeit in ein Glas Wasser zu giefsen; sobald das Wasser nicht mehr getrübt wird, kann man sicher sein, dafs alles Nitronaphtalin zersetzt ist.

Die aus dieser ersten Behandlung erhaltene Flüssigkeit trennt sich in zwei Schichten: die obere, beträchtlichere ist eine alkoholische Lösung der Zersetzungsproducte des Nitronaphtalins; die untere Schicht besteht aus einer gesättigten wässerigen Lösung des durch die Zersetzung gebildeten schwefelsauren Ammoniaks und des überschüssig angewandten schwefligsauren Ammoniaks.

Man giefst nun die obere Schicht ab und concentrirt sie in einer Schale über offenem Feuer, bis sie eine ölige Consistenz hat; dann läfst man sie vierundzwanzig Stunden lang an einem kühlen Orte stehen. Die Flüssigkeit verwandelt sich in eine Masse von blätterigen, orangegelben Krystallen, welche das Ammoniaksalz einer Säure sind, die ich als *Thionaphtamsäure* bezeichne.

Das so dargestellte thionaphtamsaure Ammoniak läfst sich in ein Kalisalz umwandeln, welches dann zur Darstellung anderer Salze dient, die man leicht durch doppelte Zersetzung erhält.

Ich beginne mit der Beschreibung eines andern Productes, welches nicht weniger reichlich als das thionaphtamsaure Ammoniak vorhanden ist und welches man aus der Mutterlauge auszieht.

Die dicke und unkrystallisirbare Mutterlauge, von welcher man die Krystalle des thionaphtamsauren Ammoniaks getrennt hat, enthält das Ammoniaksalz einer anderen Säure, die ich *Naphthionsäure* nennen werde. Man kann diese Säure leicht isoliren, indem man sie mit Salzsäure aus der Flüssigkeit abscheidet. Diese Säure neutralisirt die Alkalien vollkommen, und bildet mit allen Basen lösliche Salze, welche sich durch die Schönheit und Gröfse ihrer Krystalle auszeichnen. Erhitzt man die Mutterlauge, welche das naphthionsaure Ammoniak enthält, auf 100° und setzt Salzsäure im Ueberschufs zu, so wird aus dem schwefligsauren Ammoniak, welches an der Zersetzung keinen

Theil genommen hat, schweflige Säure frei und die Naphthionsäure schlägt sich zu gleicher Zeit als ein krystallinisches Pulver von röthlich weifser Farbe nieder. Die auf diese Art dargestellte Naphthionsäure enthält neben einer grofsen Menge einer harzigen violettrothen Substanz noch andere Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure.

Um die Naphthionsäure von den verschiedenen Substanzen, welche sie begleiten, zu trennen, wascht man sie wiederholt mit Wasser und dann mit Alkohol, bis diese Flüssigkeiten vollkommen farblos ablaufen; was als unlöslich in Wasser und Alkohol zurückbleibt, ist die rohe Naphthionsäure. Um sie vollkommen rein zu haben, verwandelt man sie in das Kalk- oder Natronsalz und reinigt dasselbe durch wiederholtes Umkrystallisiren; wenn es farblos geworden ist, so zersetzt man es durch reine Salzsäure in geringem Ueberschufs und wascht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser und Alkohol. Bei einer Darstellung, wobei alle Producte gewogen wurden, erhielt ich aus 200 Grm. Nitronaphtalin 60 Grm. thionaphtamsaures Kali und 62,5 Grm. naphthionsaures Natron, beide fast rein und in schönen Krystallen.

Die Naphthionsäure wird, besonders in feuchtem Zustande, durch die Berührung mit der Luft leicht verändert; man mufs daher bei der Darstellung dieser Säure die Luft so viel als möglich abschliefsen, indem man ausgekochtes Wasser anwendet und sich bei dem Auswaschen der Verdrängungsmethode bedient.

Die Naphthionsäure, wie sie aus einer kalten Lösung ihres Natron- oder Kalksalzes gefällt wird, stellt sich als ein weifses, voluminöses Pulver dar; aus der heifsen Lösung niedergeschlagen bildet sie eine Masse von kleinen leichten, weifsen, seidenartigen Krystallen, welche dem Asbest gleichen. Sie hat weder bemerklichen Geruch noch Geschmack; sie röthet Lackmuspapier. In Wasser und in Alkohol ist sie kaum löslich; man braucht

bei gewöhnlicher Temperatur 2000 Theile Wasser um Einen Theil der Säure zu lösen. In siedendem Wasser löst sie sich leichter und setzt sich beim Erkalten in weifsen glänzenden Nadeln ab, ähnlich den Krystallen die sich in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalk bilden. Auf einem Platinbleche erhitzt, verbrennt sie unter Entwickelung von schwefliger Säure, gemischt mit einem verbrennlichen und aromatischen Dampfe, der etwas nach Bittermandelöl riecht; es bleibt eine voluminöse schwerverbrennliche Kohle zurück, welche die Form der angewandten Substanz beibehält.

Die Naphthionsäure hat eine grofse Verwandtschaft zu den Basen und sättigt sie vollkommen; mit den Metalloxyden bildet sie Salze von saurer Reaction und mit den Alkalien geht sie neutrale Verbindungen ein, wie die Mineralsäuren. Sie verdrängt schon bei gewöhnlicher Temperatur die Essigsäure aus den Salzen derselben, und löst sich aus diesem Grunde sehr leicht und in grofser Menge in einer Lösung von essigsaurem Kali, wobei sich ein starker Geruch nach Essigsäure entwickelt.

Die Naphthionsäure ist sehr beständig, so dafs sie von dem gröfsten Theile der chemischen Agentien, die Oxydationsmittel ausgenommen, nicht verändert wird. Mit concentrirter Salzsäure gekocht wird sie weder gelöst noch zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure ist sie, besonders in der Wärme, löslich. Die Lösung ist klar und farblos und wird durch Wasser gefällt; man kann sie bis auf 200° erhitzen, ohne dafs sie das geringste Zeichen von Zersetzung darböte. Bei 220° ungefähr fängt sie an sich unter Entwickelung von schwefliger Säure zu schwärzen. Mit einer sehr concentrirten Lösung von kaustischem Natron erhitzt erleidet die Naphthionsäure keine Veränderung. Verdampft man diese Lösung zur Trockne und löst das Product wieder in Alkohol, so bleibt, wenn man einen Strom von Kohlensäure durch die alkoholische Lösung leitet, bis alles freie Alkali gefällt ist, eine Flüssigkeit zurück, die bei dem Ver-

dampfen das naphthionsaure Natron in schönen Prismen, mit allen seinen gewöhnlichen Eigenschaften, auskrystallisiren läfst. Die Mutterlauge enthält eine Spur einer harzigen Substanz von brauner Farbe.

Die Naphthionsäure wird durch oxydirende Körper leicht zersetzt. Wenn man durch die Lösung eines naphthionsauren Salzes Chlor leitet, so verändert sich das Salz, indem es eine braune Farbe annimmt und endlich ein ebenso gefärbtes Harz ausscheidet. Zweifach-chromsaures Kali wirkt in der Wärme wie das Chlor, vorzüglich wenn es mit Schwefelsäure gemischt ist. Reine verdünnte Salpetersäure wirkt wie die übrigen Säuren; sie zersetzt die naphthionsauren Salze und macht die Säure frei, mit welcher sie in Berührung bleiben kann, ohne eine sichtbare Veränderung hervorzubringen. Wendet man hingegen concentrirte Salpetersäure an, besonders solche die salpetrige Säure enthält, oder heifse, so zersetzt sich die Nahthionsäure, indem sie sich in ein braunes Harz verwandelt, ähnlich dem durch die übrigen Oxydationsmittel gebildeten.

Die aus einer bei der Siedetemperatur gesättigten Lösung erhaltene krystallisirte Säure enthält ein Aequivalent Wasser, welches sie bei 100° verliert. Ihre Zusammensetzung wird ausdrückt durch die Formel :

$$C_{20}\ H_{10}\ NS_2\ O_7 = C_{20}\ H_8\ NS_2\ O_5,\ HO + aq.$$

I. 0,4315 Grm. Substanz gaben 0,1745 HO und 0,8155 CO_2.

II. 0,2305 Grm. Substanz gaben 12 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 15° und 760,3^{mm} Barometerstand.

III. 0,3775 Grm. Substanz, mit einer Mischung von Salpeter und kohlensaurem Natron geglüht, mit Salzsäure neutralisirt und mit Chlorbarium behandelt, gaben 0,389 Grm. schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergiebt sich folgende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	51,72	51,54
Wasserstoff	4,31	4,48
Stickstoff	6,03	6,14
Schwefel	13,80	14,14
Sauerstoff	24,14	23,70
	100,00	100,00

1,0335 Grm. der krystallisirten Säure verloren bei 100° 0,044 Grm. Wasser, und dieser Verlust wurde bei 150° nicht gröſser. Die Säure enthält daher in 100 Theilen an

	berechnet	gefunden
Krystallwasser	3,88	4,26.

Die naphthionsauren Salze sind alle löslich und krystallisiren leicht. Die Salze von Natron, Kalk und Magnesia geben groſse Krystalle von auſserordentlicher Schönheit und Regelmäſsigkeit; es ist übrigens sehr schwer, den fest an ihnen haftenden röthlichen Farbstoff wegzubringen. Ich versuchte vergebens, sie mit Thierkohle, Thonerde oder Bleioxydhydrat zu entfärben. Ich fand, daſs die beste Methode hierzu ist, wenn man sie mehrmals aus schwachem Alkohol krystallisiren läſst, wobei man die Lösungen vor der Einwirkung des Lichtes schützen muſs. Auf diese Art bleibt der gröſste Theil der färbenden Materie im Alkohol gelöst, während, wenn die Krystallisation aus Wasser stattfindet, die Flüssigkeit fast farblos bleibt und die sich abscheidenden Krystalle den ganzen Farbstoff mit sich führen.

Die Lösungen der naphthionsauren Salze sind schillernd, gerade so wie die Lösungen der sauren Salze des Chinins, und zeigen bei dem Betrachten unter verschiedenen Richtungen die schönsten Nuançen von Roth, Blau und Violet. Es reicht hin, 1 Theil naphthions. Natron in 200000 Theilen Wasser zu lösen, um diese Erscheinung hervorzubringen. Die Mineralsäuren zersetzen die Lösungen der naphthionsauren Salze, indem sie die Säure in Gestalt eines weiſsen, krystallinischen Pulvers niederschlagen. Setzt man Essigsäure zu einer wässerigen

Lösung von naphthionsaurem Natron, so wird die Naphthionsäure weder in der Wärme, noch in der Kälte gefällt; aber aus einer weingeistigen Lösung jenes Salzes wird sie durch Essigsäure zum Theil niedergeschlagen. Die Salze der Naphthionsäure geben beim Erhitzen dieselben Erscheinungen, wie die freie Säure, und lassen im Rückstand ein schwefelsaures Salz mit einer grofsen Menge Kohle vermischt.

Um ein Bild der Erscheinungen zu geben, welche die verschiedenen Agentien mit den Salzen dieser Säure darbieten, will ich diejenigen beschreiben, welche man an der Lösung des naphthionsauren Natrons beobachtet. Eisenchlorid bringt in einer solchen Lösung einen reichlichen ziegelrothen Niederschlag hervor, welcher beim Erhitzen braun wird. Platinchlorid giebt eine hellgelbe Fällung; salpetersaures Silberoxyd einen weifsen krystallinischen Niederschlag. Goldchlorid färbt die Lösung sogleich purpurroth und dann schlägt sich reducirtes Gold nieder. Sublimat giebt einen weifsen Niederschlag, welcher sich in der Wärme löst und beim Erkalten der Lösung wieder erscheint. Durch schwefelsaures Kupferoxyd wird die Lösung gelb gefärbt, allein es bildet sich kein Niederschlag. Essigsaures Bleioxyd, Chlorbarium, Ferro- und Ferridcyankalium, schwefelsaures Zinkoxyd, weinsaures Antimonoxyd-Kali, geben keine sichtbaren Reactionen. — Die naphthionsauren Salze ändern sich im festen Zustande in Berührung mit der Luft nicht bemerklich, allein ihre Lösungen nehmen unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes eine rothe Färbung an; in der Dunkelheit färben sie sich nicht.

Naphthionsaures Kali. Dieses Salz ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, aber in einer wässerigen oder alkoholischen Auflösung einer hinreichenden Menge Kali sehr wenig. Man kann es leicht darstellen, wenn man die auf die angegebene Weise gewonnene rohe Naphthionsäure in einer kochenden concentrirten Auflösung von kaustischem Kali löst. Aus

der braungefärbten Flüssigkeit, welche dabei entsteht, krystallisirt das naphthionsaure Kali beim Erkalten aus. Man reinigt das Salz, indem man es in der Wärme in einer möglichst kleinen Quantität von Alkohol löst und zwei- bis dreimal umkrystallisiren läfst. Es stellt sich in sehr kleinen glimmerartigen, schwach gefärbten Blättchen dar. Dieses Salz ist wasserfrei, indem es selbst bei 170° keinen Gewichtsverlust erleidet. Seine Formel ist $C_{20}\ H_8\ K\ NS_2\ O_6 = KO,\ C_{20}\ H_8\ NS_2\ O_5$.

I. 1,0925 Substanz gaben 0,361 schwefelsaures Kali.

II. 0,6075 Substanz gaben 0,525 schwefelsauren Baryt.

Hieraus ergeben sich an Kalium und Schwefel in 100 Theilen des Salzes :

	berechnet	gefunden
Kalium	14,98	14,84
Schwefel	12,25	11,87.

Naphthionsaures Ammoniak. Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, krystallisirt aber nur schwer.

Naphthionsaures Natron. Die beste Methode zur Darstellung dieses Salzes ist die, dafs man eine Mischung von roher Naphthionsäure und gepulvertem kohlensaurem Natron mit einer kleinen Menge schwachen Alkohols (60 pC.) erwärmt. Wenn man dann die Lösung kochend filtrirt und 10 oder 12 Stunden stehen läfst, so erhält man das naphthionsaure Natron in schönen grofsen Prismen, die durchsichtig und wenig gefärbt sind. Ueberläfst man dann die Mutterlauge in einem Gefäfse mit grofser Oberfläche, etwa in einem Porcellanteller, der freiwilligen Verdunstung an der Luft, so setzen sich, so lange noch Flüssigkeit vorhanden ist, neue Krystalle ab, die indessen stärker als die vorigen gefärbt sind.

Um das so erhaltene rohe Salz zu reinigen, fand ich es vortheilhaft, dasselbe zu pulvern und in einem gläsernen Trichter mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von kaustischem Natron auszuwaschen. Die alkalische Flüssigkeit löst die harzige

Materie sehr gut, während sie das naphthionsaure Natron nicht im Geringsten angreift, und man erhält dasselbe durch diese sehr einfache Operation sehr schwach gefärbt. Hierauf löst man den Rückstand in einer geringen Menge schwachen kochenden Alkohols, behandelt die Lösung mit Thierkohle und läfst das Salz dann auskrystallisiren. Diese Operation wiederholt man so lange, bis sich ungefärbte Krystalle absetzen.

Die Krystalle des auf diese Art dargestellten naphthionsauren Natrons haben gewöhnlich die Form von grofsen, sehr gut ausgebildeten Prismen des monoklinoëdrischen Systems. Man erhält sie selten vollkommen weifs; in Masse gesehen, zeigen sie gewöhnlich eine schwach gelbliche Färbung. Läfst man das Salz aus Wasser, statt aus Alkohol krystallisiren, so sind die sich bildenden Krystalle undeutlich und bieten keine bestimmbaren Formen dar; es scheint, dafs sie in diesem Falle eine gröfsere Menge Krystallwasser enthalten.

Das naphthionsaure Natron verändert sich, trocken der Luft ausgesetzt, nicht bemerklich und verliert kein Krystallwasser; seine Lösung färbt sich an der Luft allmälig rothbraun, besonders unter dem Einflusse des Sonnenlichtes. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether und wenig löslich in alkalischen (wässerigen oder weingeistigen) Auflösungen, und zwar desto weniger, je stärker alkalisch die Flüssigkeiten sind. Eine gesättigte Lösung von naphthionsaurem Natron wird durch die Lösungen der fixen Alkalien vollständig gefällt. Der Geschmack des Salzes ist anfangs nicht bemerklich, aber nach einiger Zeit ist er süfs und anhaltend.

Die Formel des aus Alkohol krystallisirten Salzes ist

$$C_{20} H_{16} Na NS_2 O_{14} = NaO, C_{20} H_8 NS_2 O_5 + 8 aq.$$

wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht :

I. 0,432 Substanz gaben 0,5977 CO_2 und 0,205 HO.

II. 0,4905 „ „ 0,6715 „ „ 0,233 „

III. 0,4665 Substanz gaben 0,6435 CO_2 und 0,2175 HO.

IV. 0,615 Grm. Substanz gaben 22,5 Cubikcentimeter feuchten Stickstoff bei 5° und 760^mm Barometerstand.

V. 0,705 Substanz gaben 0,154 schwefelsaures Natron.

VI. 1,0575 „ „ 0,2395 „ „

VII. 0,5885 „ „ 0,4215 schwefelsauren Baryt.

Die hieraus sich ergebenden Zahlen stimmen mit den aus der Formel C_{20} H_8 Na NS_2 O_6 + 8 aq. folgenden überein :

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	37,85	37,73	37,33	37,62
Wasserstoff	5,05	5,27	5,27	5,17
Stickstoff	4,42	4,50	4,50	4,50
Natron	7,26	7,07	7,33	7,20 *)
Schwefel	10,09	9,76	9,76	9,76
Sauerstoff	35,33	35,67	35,81	35,75
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Sieben Aequivalente seines Krystallwassers verliert das naphthionsaure Natron leicht bei einer Temperatur, die noch nicht 100° erreicht, allein das achte läfst es erst bei etwa 130° gehen.

I. 1,743 Substanz verloren in einem Strome trockner Luft bei 100° 0,350 Wasser.

II. 1,4945 des krystallisirten Salzes verloren bei einer Temperatur, die 80° nicht überstieg, 0,2975.

2,688 des krystallisirten Salzes verloren 0,6095 bei 130° und der Verlust wurde bei 150° nicht gröfser.

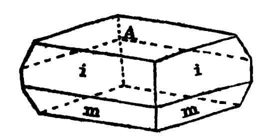
Der Wasserverlust beträgt also für 100 Theile :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
für 7 Aequivalente	19,87	20,08 (bei 100°)	19,91 (bei 80°)
„ 8 „	22,71	22,67 (bei 130°)	—

*) Mittel aus V. und VI.

Das durch Erhitzen alles seines Krystallwassers beraubte Salz nimmt in feuchter Luft genau die verlorene Quantität wieder auf; in Wasser gelöst zeigt es alle Reactionen des ursprünglichen Salzes. Mit wässerigem Alkohol zusammengebracht zeigt es aber ein merkwürdiges Verhalten; man findet nämlich seine Löslichkeit vermindert und vollständig löst es sich erst nach langem Kochen. Die Lösung verwandelt sich beim Erkalten in eine Masse von kleinen undeutlichen, blumenkohlartig zusammengewachsenen Krystallen, welche also von den Krystallen des ursprünglichen Salzes sehr verschieden sind. Das Ansehen dieser Krystalle verändert sich bald; sie verwandeln sich in dicke Prismen, die in ihrem Aussehen, ihrer Form und allen ihren übrigen Eigenschaften mit den Prismen des gewöhnlichen naphthionsauren Natrons identisch sind.

Die Grundform ist ein monoklinoëdrisches Prisma mit der basischen Endfläche, welche zu der Hauptaxe unter einem Winkel von 54° 17′ geneigt ist. Die Flächen des Prismas bilden in den klinodiagonalen Seitenkanten i : i einen Winkel von 111° 55′.



Die auftretenden Flächen sind folgende :

$$A = a : \infty b : \infty c$$
$$i = \infty a : b : c$$
$$m = a : b : c.$$

Die durch Messung bestimmten Winkel sind :

$$A : i = 118° 56′$$
$$A : m = 96° 34′$$
$$i : i = 111° 55′.$$

Hieraus berechnen sich die Axen :

$$a : b : c = 1 : 0,76047 : 0,91382.$$

Naphthionsaurer Baryt. Man erhält ihn leicht, entweder durch doppelte Zersetzung, oder, indem man die Naphthionsäure in Barytwasser löst und dann den überschüssigen Baryt

durch einen durchgeleiteten Strom von Kohlensäure fällt; man verdampft die Lösung bei gelinder Wärme, bis das Salz anfängt zu krystallisiren. Das auf diesem Wege dargestellte Salz ist gewöhnlich unrein und durch den harzigen Körper, welcher die rohe Säure begleitet, stark roth gefärbt. Man reinigt es durch Auswaschen mit kaltem Alkohol, bis derselbe nicht mehr merklich gefärbt durchläuft; dann löst man den Rückstand in kochendem Wasser, behandelt ihn mit Thierkohle und läfst ihn krystallisiren.

Bei der Darstellung durch doppelte Zersetzung verfährt man so, dafs man reines naphthionsaures Natron mit Chlorbarium in einer kleinen Quantität siedenden Wassers auflöst. Diese Methode ist der anderen in jeder Hinsicht vorzuziehen, indem sie den naphthionsauren Baryt, der beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt, sogleich ziemlich rein liefert. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser kann man ihn von jeder Spur von Chlorbarium reinigen. Man darf jedoch zur Lösung der beiden Salze keine sehr grofse Menge Wasser anzuwenden, weil sonst der naphthionsaure Baryt nicht krystallisirt, da er ziemlich löslich ist. Die Darstellung gelingt sehr gut, wenn man auf einen Theil Chlorbarium zwei Theile krystallisirtes naphthionsaures Natron und zehn Theile Wasser nimmt.

Der naphthionsaure Baryt krystallisirt, je nach der Temperatur der Flüssigkeit während der Bildung der Krystalle, in zwei verschiedenen Formen, und enthält wahrscheinlich in beiden Fällen verschiedene Mengen von Krystallwasser. Nimmt man wenig Wasser, so dafs die kochende Lösung ziemlich concentrirt ist, so fängt die Krystallisaton schon in der Wärme an, und es bilden sich kleine glimmerartige Blättchen, welcher weifs mit einem Stich ins Amethystfarbene sind. In verdünnterer Lösung beginnt die Krystallisation erst nach dem vollkommenen Erkalten, und in diesem Falle bilden sich grofse durchsichtige Blätter von

rhomboïdaler Form. In diesem Zustande gleicht der naphthionsaure Baryt seinem äufseren Ansehen nach dem Kalksalze, mit welchem er wahrscheinlich isomorph ist. Es gelang mir übrigens nicht, sein Krystallwasser zu bestimmen, da die Krystalle mit einer so grofsen Schnelligkeit verwittern, dafs sie noch vor dem Trocknen undurchsichtig werden; dasselbe findet Statt, wenn man sie mit Alkohol, selbst in der Kälte, oder mit Wasser über 30° in Berührung bringt.

Naphthionsaurer Kalk. — Dieses Salz wird dargestellt, indem man die rohe Naphthionsäure mit Kalkmilch zum Kochen bringt, die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade abdampft und die Flüssigkeit dann zwölf bis vierundzwanzig Stunden lang stehen läfst. Der naphthionsaure Kalk bildet grofse Krystalle, die röthlich gefärbt und gewöhnlich von gekrümmten Flächen begränzte Umdrehungszwillinge sind. Verdampft man die Mutterlauge weiter, so setzen sich Krystalle ab, welche stärker gefärbt sind, als die ersten. Von allen Salzen der Naphthionsäure ist es das Kalksalz, welches man am leichtesten rein erhalten kann. Es reicht in der That hin, das Salz zu pulvern und in einem Trichter mit kaltem Alkohol, der die harzige Materie löst, auszuwaschen, um dasselbe fast rein zu erhalten. Löst man es dann in siedendem Wasser und behandelt die Flüssigkeit mit Thierkohle, so bekommt man Krystalle in der Form von weifsen fettglänzenden Tafeln, die unvollkommen durchsichtig sind. Einzeln betrachtet, sind die Krystalle ungefärbt, allein in Masse gesehen zeigen sie eine sehr schöne rosenrothe Färbung.

Der naphthionsaure Kalk ist in Wasser leicht, in Alkohol fast unlöslich. Trocken der Luft ausgesetzt, verändert er sich nicht und verwittert auch nicht; allein in der wässerigen Lösung färbt er sich, wie alle naphthionsauren Salze. Er reagirt gegen Pflanzenfarben weder sauer noch alkalisch, und zeigt sonst alle Reactionen der naphthionsauren Salze.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,438 Substanz gaben 0,611 CO_2 und 0,210 HO.

II. 0,440 „ „ 0,6135 „ „ 0,206 „

III. 0,4625 „ „ 0,6505 „ „ 0,217 „

IV. 0,651 „ „ 23,5 CC. feuchtes Stickgas bei 9° und 771,8mm. Barometerstand.

V. 0,6725 Substanz gaben 0,144 schwefelsauren Kalk.

VI. 1,4535 „ „ 0,3155 „ „

Hieraus berechnet sich die Formel :

$$C_{20}\ H_{16}\ Ca\ NS_2\ O_{14} = CaO,\ C_{20}\ H_8\ NS_2\ O_5 + 8\ aq.$$

	berechnet	gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	38,22	38,04	38,02	38,35
Wasserstoff	5,10	5,32	5,19	5,21
Stickstoff	4,46	4,58	4,58	4,58
Calcium	6,37	6,30	6,38	6,34 *)
Schwefel	10,19	—	—	—
Sauerstoff	35,66	—	—	—
	100,00.			

Bei der Bestimmung des Krystallwassers zeigte sich die nämliche Eigenthümlichkeit, die auch das naphthionsaure Natron besitzt, indem sich 7 Aequivalente bei 100° und das achte erst bei ungefähr 140° austreiben liefsen.

I. 1,9275 des krystallisirten naphthionsauren Kalkes verloren in einem Strome trockner Luft auf 100° erhitzt 0,385 Wasser. Der Verlust blieb bei einer Erhöhung der Temperatur auf 120° derselbe. Zwischen 145° und 150° stieg er für das angegebene Gewicht des Salzes auf 0,4385.

II. 1,6015 des krystallisirten Salzes verloren zwischen 100° und 110° 0,321 Wasser. Bei 160° stieg der Verlust bis zu 0,367.

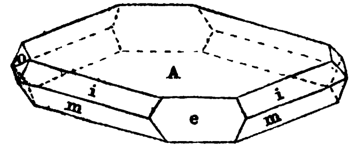
---

*) Mittel aus V. und VI.

Der Wasserverlust beträgt also für 100 Theile :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
für 7 Aequivalente	20,05	19,97	20,04
„ 8 „	22,91	22,75	22,91.

Die Grundform der Krystalle ist ein monoklinoëdrisches



Prisma mit der basischen Endfläche, welche zu der stumpfen Kante des Prismas unter einen Winkel von 48° 38′ geneigt ist. Die Flächen des Prismas bilden in den klinodiagonalen Seitenkanten i : i einen Winkel von 117° 4′.

Die auftretenden Flächen sind :

$$A = a : \infty b : \infty c$$
$$i = \infty a : b : c$$
$$e = a : \tfrac{2}{3} b : \infty c$$
$$o = a : \infty b : \tfrac{2}{3} c$$
$$m = a : b : c.$$

Die Winkel sind folgende :

	gemessen	berechnet
A : i =	124° 19′	—
A : e =	115° 41′	115° 36′
A : o =	116° 30′	116° 12′
A : m =	59° 30′	—
i : i =	117° 4′	—

Hieraus berechnen sich die Axen :

$$a : b : c = 1 : 1{,}3553 : 1{,}6623.$$

Bei allen Umdrehungszwillingen war die Neigung der beiden Flächen A gegen einander ungefähr 172° 44′. Die Umdrehungsebene ist also gegen die Fläche A eines jeden Krystalls unter einem Winkel von 93° 38′ geneigt und ihre Bezeichnung ist $a : \tfrac{11}{21} b : \infty c$.

Naphthionsaure Magnesia. Man gewinnt dieses Salz, indem man die rohe Naphthionsäure mit gewässerter kohlensaurer Magnesia etwa zwei Stunden lang in Wasser kochen läfst; man nimmt auf 1 Theil der gewässerten kohlensauren Magnesia 2 Theile der Säure. Nachdem die Kohlensäure frei geworden ist, was erst bei der Siedhitze geschieht, filtrirt man die Flüssigkeit, aus welcher dann beim Erkalten das Magnesiasalz in nadelförmigen, stark roth gefärbten Prismen auskrystallisirt. Um es rein zu erhalten, löst man es mehrere Male in schwachem kochendem Alkohol und läfst es wieder daraus krystallisiren; der Alkohol nimmt dabei den gröfsten Theil der färbenden Materie auf und das Salz erscheint bei jeder Krystallisation weniger gefärbt.

Die naphthionsaure Magnesia krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, je nachdem während der Krystallbildung eine höhere oder geringere Temperatur vorherrscht; das Salz enthält in beiden Fällen verschiedene Mengen von Krystallwasser. Die Krystalle, welche sich beim Erkalten einer concentrirten Lösung bilden, sind lange Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung an den Enden und scheinen dem rectangulären System anzugehören; sie enthalten, ebenso wie das Natron- und Kalksalz, 8 Aequivalente Krystallwasser. Ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel :

$$MgO, C_{20} H_{8} NS_{2} O_{5} + 8 aq.$$

2,104 des Salzes verloren, in einem trocknen Luftstrom auf 150° erhitzt, 0,487 Wasser.

0,848 Substanz gaben, mit Schwefelsäure geglüht, einen Rückstand von 0,165 schwefelsaurer Magnesia.

Diefs macht für 100 Theile :

	berechnet	gefunden
Wasser	23,52	23,15
Magnesium	3,96	3,92.

Setzt man die eben beschriebenen Krystalle bei gewöhnlicher Temperatur der Luft aus, so absorbiren sie rasch Feuchtigkeit und werden trübe, ein Umstand, welcher mich verhinderte, ihre Form mit dem Goniometer zu bestimmen. Beim Erhitzen einer Portion dieser Krystalle, die grofsentheils verändert waren, verloren dieselben 26 pC. Wasser, also eine gröfsere Quantität, als man aus dem unveränderten Salz erhält.

Läfst man die Mutterlauge dieses Salzes im luftleeren Raume oder durch freiwillige Verdunstung krystallisiren, so erhält man sehr schöne und grofse Krystalle des monoklinoëdrischen Systems. Sie sind von rother Farbe und verändern sich an der Luft nicht, allein in heifsem Wasser werden sie, ehe sie sich auflösen, theilweise entwässert und undurchsichtig. Erhitzt verlieren sie bei 100° leicht einen Theil ihres Krystallwassers, aber ein anderer Theil wird, wie bei dem naphthionsauren Natron und Kalk, erst bei höherer Temperatur abgegeben. Die Menge des beim Erhitzen verlorenen Wassers führt auf die Formel :

$$MgO, C_{20} H_8 NS_2 O_5 + 10 aq.$$

2,1285 Substanz verloren bei 150° 0,587 Wasser; dieses macht 27,56 pC., während die Berechnung 27,78 pC. verlangt.

Die Grundform dieser Krystalle ist ein monoklinoëdrisches Prisma mit der basischen Endfläche, dessen schärfere Kanten 76° 22′ messen, und an welchem die basische Endfläche unter 46° 57′ zu den schärferen Prismakanten geneigt ist.

Die auftretenden Flächen sind :

A =	a :	∞ b :	∞ c	
B =	∞ a :	b :	∞ c	
e =	a :	b :	∞ c	
i =	∞ a :	b :	c.	

Die Winkel sind folgende :

	gefunden	berechnet
A : B =	132° 51′	133° 3′
A : i =	114° 57′	—
A : e =	77° 43′	—
i : i =	76° 22′	—

Hieraus berechnen sich die Axen : a : b : c = 1 : 0,8416 : 0,4837.

Naphthionsaures Zinkoxyd. Man erhält es durch doppelte Zersetzung, indem man zwei Gewichtstheile naphthionsaures Natron und einen Theil schwefelsaures Zinkoxyd in einer kleinen Quantität siedenden Wassers auflöst.

Bei dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das Salz in grofsen perlmutterglänzenden Blättern, welche das Aussehen von Naphtalin haben. Manchmal kommt es vor, dafs die Lösung, obgleich sie vollkommen erkaltet ist, nicht krystallisirt: in diesem Falle ist es nur nöthig die Flüssigkeit umzurühren, um die Krystallisation einzuleiten.

Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Wasser gereinigte Salz bildet längliche rhomboidale Blätter, die durchsichtig und roth gefärbt sind. Es ist leicht löslich in Wasser, und löst sich auch, besonders in der Wärme, in wasserfreiem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten in kurzen viereckigen Prismen auskrystallisirt. Erhitzt man es auf etwa 90°, so fängt es an sein Krystallwasser zu verlieren und wird undurchsichtig; um es vollkommen wasserfrei zu machen, mufs man es lange Zeit hindurch in einem trocknen Luftstrom auf einer Temperatur von 150° bis 160° erhalten. Erhitzt man es stärker, so zersetzt es sich unter Entwicklung des nämlichen aromatischen Dampfes, von dem ich weiter oben gesprochen habe, und zuletzt unter Abgabe von schwefliger Säure, wie die andern naphthionsauren Salze.

Naphthionsaures Bleioxyd. Löst man naphthionsaures Natron und essigsaures Bleioxyd zusammen in derselben Flüs-

sigkeit, so zersetzen diese Salze einander nicht, sondern jedes krystallisirt beim Abdampfen für sich. Wenn man indessen salpetersaures Bleioxyd in der Wärme in einer hinreichend concentrirten Lösung von naphthionsaurem Natron auflöst, so setzen sich beim Erkalten Krystalle von naphthionsaurem Bleioxyd in der Form von kurzen, roth gefärbten Nadeln ab.

Man erhält dieses Salz niemals vollkommen weifs; es ist immer mehr oder weniger roth gefärbt. In Wasser ist es etwas löslich, aber in Alkohol ist es unlöslich. Es krystallisirt manchmal in kleinen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirten Nadeln, manchmal in kleinen Körnern. Läfst man Wasser damit zum Kochen kommen, so verändert es sich und die Lösung färbt sich roth, indem sie die Fähigkeit zu krystallisiren verliert. Das Salz röthet Lackmuspapier.

In einem Strome trockner Luft auf 150° erhitzt, verliert es zwei Aequivalente Wasser; daher ist seine Formel:

$$PbO, C_{20} H_8 NS_2 O_5 + 2 aq.$$

2,0575 naphthionsaures Bleioxyd verloren 0,106 an Gewicht bei 150°; dieses macht 5,15 pC., die Rechnung verlangt 5,24 pC.

Naphthionsaures Kupferoxyd. Das Kupferoxydsalz existirt nicht. Wenn man zu einer Lösung von naphthionsaurem Natron schwefelsaures Kupferoxyd setzt, so färbt sich die Flüssigkeit stark roth, allein es entsteht kein Niederschlag. Giefst man Alkohol zu, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher das überschüssig zugesetzte schwefels. Kupferoxyd ist. Läfst man jetzt die Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunsten, so erhält man einen rothbraunen Rückstand, welcher keine Spur von Krystallisation zeigt; dieser Rückstand, in Wasser gelöst und mit einer Lösung von kaustischem Kali behandelt, giebt eine Fällung von Kupferoxydulhydrat. Hieraus geht hervor, dafs die Naphthionsäure das Kupferoxyd theilweise reducirt und in Kupferoxydul verwandelt.

Naphthionsaures Silberoxyd. Man erhält dieses Salz leicht, wenn man zu einer Lösung von naphthionsaurem Natron eine vollkommen neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd setzt. Der sich bildende weifse Niederschlag löst sich zuerst wieder auf und erscheint dann erst bleibend, indem er das Aussehen eines weifsen, leichten, käsigen Pulvers annimmt, welches diese Charactere manchmal während der ganzen Dauer der Bereitung beibehält; zuweilen jedoch verwandelt er sich rasch in kleine, schwere, körnige Krystalle, die Diamantglanz besitzen.

Das naphthionsaure Silberoxyd ist in Wasser etwas löslich, besonders in der Wärme, und krystallisirt in diesem Falle beim Erkalten wieder aus. Dem Licht ausgesetzt, wird es grau, allein weiter geht die Zersetzung nicht. Unter der Einwirkung der Wärme zersetzt es sich langsam unter Entwicklung derselben flüchtigen Producte, die bei den übrigen naphthions. Salzen sich zeigen, und hinterläfst einen Rückstand von Silber, der mit einer sehr schwer verbrennlichen Kohle gemengt ist, so dafs ich, um die in diesem Salze enthaltene Menge von Silber zu bestimmen, die Verbrennung des Rückstandes in einem Strome von Sauerstoffgas vollständig machen mufste.

Es ist eine bemerkenswerthe Erscheinung, dafs die Naphthionsäure mit dem Silberoxyd ein ziemlich beständiges Salz bildet, während sie das Kupferoxyd, welches selbst viel beständiger als das Silberoxyd ist, reducirt. Diese scheinbare Anomalie rührt meiner Ansicht nach davon her, dafs das Silberoxyd eine viel stärkere Base als das Kupferoxyd ist; so dafs es die Naphthionsäure ziemlich fest bindet, welche, wie oben bemerkt, sich im freien Zustande verändert, aber in Gegenwart von Alkalien sehr beständig ist.

Das naphthionsaure Silberoxyd zeigte bei der Analyse im amorphen wie im krystallisirten Zustande dieselbe Zusammensetzung, welche durch die Formel :

$C_{20}\ H_{10}\ Ag\ NS_2\ O_8 = AgO,\ C_{20}\ H_8\ NS_2\ O_5 + 2\ aq.$

ausgedrückt wird. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,382 des krystallisirten Salzes gaben 0,1055 HO und 0,483 CO_2.

II. 0,432 des amorphen Salzes gaben 0,117 HO und 0,542 CO_2.

III. 0,5565 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 20 CC. feuchtes Stickgas bei 21° und 765,5^{mm} Barometerstand.

IV. 0,564 des krystallisirten Salzes gaben 0,3745 schwefels. Baryt.

V. 0,5015 des amorphen Salzes gaben 0,340 schwefels. Baryt.

VI. 0,5195 des krystallisirten Salzes gaben 0,163 metallisches Silber.

VII. 0,744 des amorphen Salzes gaben 0,2335 metallisches Silber.

Dieses giebt für 100 Theile :

	berechnet	gefunden	
		kryststall.	amorph.
Kohlenstoff	34,48	34,48	34,21
Wasserstoff	2,88	3,07	3,00
Stickstoff	4,02	4,16	—
Schwefel	9,20	9,12	9,31
Silber	31,03	31,37	31,38
Sauerstoff	18,39	17,80	—
	100,00	100,00.	

Beim Erhitzen von 1,7675 Grm. des Salzes auf 120° erhielt ich einen Verlust an Wasser von 0,0925 Grm. oder 5,23 pC., der sich bei 130° nicht vermehrte. Die Rechnung verlangt 5,17 pC.

Naphthionsaures Silberoxyd mit Ammoniak. Behandelt man das zuletzt beschriebene Salz mit heifsem Wasser und setzt dann Ammoniak zu, so erhält man eine vollkommen klare und ungefärbte Lösung, aus der sich beim Erkalten das naphthion-

saure Silberoxyd mit Ammoniak in körnigen Krystallen von weifslichgrauer Farbe abscheidet. Dieses Salz wird durch das Licht sehr wenig angegriffen, und gleicht dem Ansehen nach der krystallinischen Varietät des vorigen. Es enthält die Elemente des naphthionsauren Silberoxyds mit 2 Aeq. Ammoniak. Seine Formel ist :

$C_{20}\ H_{16}\ Ag\ N_3\ S_2\ O_8 = AgO,\ N_2\ H_6 + C_{20}\ H_8\ NS_2\ O_5 + 2\ aq.$

0,5968 Substanz gaben 0,233 HO und 0,6937 CO_2.

0,642 Substanz gaben 56,5 CC. feuchtes Stickgas bei 10,5° und 773^{mm} Barometerstand.

0,4245 Substanz, in einem Strome von Sauerstoffgas verbrannt, gaben 0,1225 metallisches Silber.

Diefs macht für 100 Theile :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	31,41	31,70
Wasserstoff	4,19	4,33
Stickstoff	10,99	10,76
Schwefel	8,38	—
Silber	28,27	28,85 *)
Sauerstoff	16,76	—
	100,00.	

Dieses Salz zersetzt sich in der Wärme unter Entwicklung von Ammoniak, und ich konnte daher die Gegenwart von 2 Aequivalenten Krystallwasser, zu deren Annahme die Elementaranalyse berechtigt, durch den Versuch nicht bestätigen.

Thionaphtamsäure. Es wurde oben (Seite 34) bereits angegeben, dafs die aus der Behandlung des Nitronaphthalins mit schwefligsaurem Ammoniak hervorgegangene gelbe

*) Die Analyse giebt einen kleinen Ueberschufs an Kohlenstoff und Silber, und weniger Stickstoff, als die Rechnung verlangt. Dieser Unterschied rührt aller Wahrscheinlichkeit nach daher, dafs das Salz an der Luft Spuren von Ammoniak abgiebt.

Flüssigkeit aufser der schon beschriebenen Naphthionsäure ein anderes gleichfalls saures Product enthalte, welches ich mit dem Namen der *Thionaphtamsäure* bezeichnete. Der orangegelbe krystallinische Körper, welcher sich aus der hinreichend concentrirten Flüssigkeit beim Erkalten absetzt, ist thionaphthamsaures Ammoniak, welches man durch mehrere Krystallisationen aus Wasser oder aus Alkohol ziemlich rein darstellen kann. Versucht man es aber, mit Hülfe einer anderen Säure die Thionaphtamsäure isolirt zu erhalten, so zerfällt diese, indem sie frei wird, in Schwefelsäure und eine stickstoffhaltige Substanz von basischer Natur, welche alle von Zinin an dem durch die Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitronaphthalin gewonnenen Naphtalidin beobachteten Eigenschaften zeigt. Defshalb erhält man, wenn man der Lösung eines thionaphtamsauren Salzes eine freie Säure zusetzt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, das schwefelsaure Naphtalidin in Krystallen; bringt man dann Chlorbarium dazu, so schlägt sich eine reichliche Menge schwefelsauren Baryts nieder, während durch Zusatz von Ammoniak die Basis gefällt wird. Diese Zersetzung wird selbst durch Essigsäure bewirkt, und man kann daher die Thionaphtamsäure nicht isolirt darstellen.

Die thionaphtamsauren Salze sind alle löslich und krystallisirbar, und einander in Ansehen und Farbe ähnlich; krystallisirt haben sie die Form von grofsen perlmutterglänzenden Blättern, von röthlicher oder amethystblauer Farbe, so dafs sie dem inneren Ueberzug gewisser Muscheln gleichen. Ihre Lösungen werden von keinem Reagens gefällt; durch Säuren werden sie zersetzt, und wenn sie sehr concentrirt sind, so erhält man schwefelsaures Naphtalidin in Krystallen. Der Berührung mit der Luft ausgesetzt verändern sich die Lösungen rasch, indem sie sich rothbraun färben; diese Veränderung wird durch die Anwesenheit von freien Säuren und durch die Einwirkung der Wärme oder des Sonnenlichts begünstigt. Die Alkalien ver-

mehren im Gegentheil die Beständigkeit der gelösten thionaphtamsauren Salze, und man erhält dieselben aus diesem Grunde weniger gefärbt, wenn man sie bei Gegenwart eines geringen Ueberschusses an Basis krystallisiren läfst. Ich glaube, dafs die Salze der Thionaphtamsäure in vollkommen reinem Zustande farblos seyn müfsten, obgleich es niemals gelang, sie ganz weifs zu erhalten; indessen hat die Spur färbender Materie, die ihnen hartnäckig anhängt, keinen Einflufs auf ihre Zusammensetzung. Die Farbe, unter der sie gewöhnlich erscheinen, rührt her von der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf das Naphtalidin, welches sich in ein violettgefärbtes Harz verwandelt; es werden nun für jedes Aequivalent Thionaphtamsäure, welches sich zersetzt, 2 Aeq. Schwefelsäure frei, von denen nur eins an die Base des Salzes gebunden bleibt; die Flüssigkeit wird daher sauer, und dieser Umstand, mit dem ersten vereinigt, beschleunigt rasch die Zersetzung. Erhält man lange Zeit hindurch eine Lösung von ganz neutralem thionaphtams. Kali auf einer Temperatur von 80 oder 90°, wobei man Sorge trägt, das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit zu ersetzen, so beobachtet man folgende Erscheinungen. Zuerst färbt sich die Flüssigkeit, und dann erscheint auf der Oberfläche eine flüssige harzige Substanz, welche darauf herumschwimmt. Untersucht man die Flüssigkeit in diesem Zustande, so findet man eine saure Reaction; Chlorbarium bringt einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor, während durch Ammoniak das Naphtalidin gefällt wird. Filtrirt man die Lösung und läfst sie erkalten, so krystallisirt schwefelsaures Naphtalidin heraus. — Wenn man im Gegentheil eine Lösung von thionaphtamsaurem Kali erwärmt, nachdem man eine sehr kleine Quantität kaustischen Kalis zugesetzt hat, so bildet sich weder Schwefelsäure noch Naphtalidin, und man beobachtet keine der eben beschriebenen Erscheinungen, so lange man auch fortfahren mag zu erwärmen. Das Salz bleibt unverändert, so dafs man es durch

Verdampfen der Flüssigkeit wieder krystallisirt darstellen kann. Die hierzu nöthige Quantität von Alkali ist merkwürdiger Weise so gering, dafs sie der Lösung des thionaphtamsauren Salzes keine Reaction auf Reagenspapier mittheilt.

Destillirt man ein thionaphtamsaures Salz mit einem Ueberschufs von gelöschtem Kalk, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallisirt und welche nichts anders ist, als das von Zinin entdeckte Naphtalidin.

Aus dem Ammoniaksalz der Thionaphtamsäure, welches sich bei der directen Behandlung des Nitronaphtalins mit schwefligsaurem Ammoniak in reichlicher Menge bildet, kann man leicht die Verbindungen der Thionaphtamsäure mit Basen durch doppelte Zersetzung erhalten. Auf der andern Seite bietet das thionaphtamsaure Ammoniak zwei unbequeme Eigenschaften : es verändert sich leichter als die andern Salze, und man hat, wenn man es zum Zwecke der Reinigung krystallisiren läfst, einen grofsen Verlust, da es sowohl in Wasser, als in Alkohol sehr leicht löslich ist. Es ist daher vorzuziehen, wenn man eine gewisse Menge des rohen Ammoniaksalzes hat, dieses sogleich in das Kalisalz umzuwandeln, welches in Wasser nicht sehr löslich ist, und noch weniger in einer Mischung von Wasser und Alkohol; es verändert sich weniger leicht als das Ammoniaksalz, und eignet sich sehr gut zur Darstellung der andern thionaphtamsauren Salze.

Thionaphtamsaures Ammoniak. Um das nach der schon beschriebenen Methode dargestellte rohe Product zu reinigen, löst man es in seinem doppelten Gewichte kochenden Wassers und läfst es krystallisiren. Um der Zersetzung vorzubeugen, ist es gut, wenn man der Lösung einige Tropfen Ammoniak zusetzt. Das Salz krystallisirt in rothen glimmerartigen Blättchen, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Die Analyse gab sehr von einander abweichende Resultate, deren Aufzählung hier ohne Nutzen wäre.

Thionaphtamsaures Kali. Dieses Salz läfst sich leicht darstellen, allein ich konnte es weder durch mehrere aufeinanderfolgende Krystallisationen, noch vermittelst Thierkohle rein erhalten. Man bringt eine Lösung von thionaphtamsaurem Ammoniak mit kohlensaurem Kali zum Kochen, und erhält sie so lange darin, bis keine Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen mehr stattfindet. Man wendet hierbei zweckmäfsig einen Ueberschufs von kohlensaurem Alkali an, welches durch die Verminderung der Löslichkeit des Salzes die Krystallisation desselben befördert und es vor der verändernden Einwirkung der Luft bewahrt. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das thionaphtamsaure Kali in grofsen perlmutterglänzenden Blättern, ähnlich der Borsäure. Das Salz ist in reinem Wasser leicht löslich, dagegen in einer Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Kali nur wenig, und zwar um so weniger, je stärker alkalisch die Lösung ist; in Alkohol löst es sich kaum. In einem trocknen Luftstrom auf 150° erhitzt verliert es nichts an Gewicht, man kann es daher als wasserfrei ansehen.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,508 Substanz gaben 0,1485 HO und 0,835 CO_2.

II. 0,4115 „ „ 0,119 „ „ 0,6925 „

III. 0,626 „ „ 28,2 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 5,5° und 761^{mm} Barometerstand.

IV. 0,614 Substanz gaben 0,5565 schwefelsauren Baryt.

V. 0,873 „ „ 0,7775 „ „

VI. 0,784 „ „ 0,259 vollkommen neutrales schwefelsaures Kali.

Hieraus berechnet sich die Formel :

$$C_{20}\ H_8\ K\ NS_2\ O_6 = KO,\ C_{20}\ H_8\ NS_2\ O_5.$$

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	45,97	45,79	45,89
Wasserstoff	3,06	3,24	3,21
Stickstoff	5,36	5,53	5,53
Schwefel	12,26	12,34	12,13
Kalium	14,98	14,83	14,83
Sauerstoff	18,37	18,27	18,41
	100,00	100,00	100,00.

Thionaphtamsaures Natron. Man gewinnt es durch Zersetzung des thionaphtamsauren Ammoniaks durch kohlensaures Natron, auf die nämliche Weise und unter Anwendung derselben Vorsichtsmafsregeln, wie bei dem Kalisalz. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, aber sehr leicht in siedendem. Es krystallisirt in Blättern mit glimmerartigem Glanz und von röthlicher Farbe, die warzenförmig gruppirt sind. In wässerigem kohlensaurem Natron löst es sich sehr schwer, am wenigsten, wenn dieses sehr concentrirt ist.

Thionaphtamsaures Bleioxyd. Man erhält es, wenn man einer kochenden und concentrirten Lösung von thionaphtamsaurem Kali salpetersaures Bleioxyd zusetzt. In dem Mafse, wie die Flüssigkeit erkaltet, setzt sich das Bleisalz in krystallinischen Körnern ab, welche man durch eine zweite Krystallisation reinigt. Man mufs bei dieser Darstellung Sorge tragen, dafs das thionaphtamsaure Kali im Ueberschufs vorhanden ist, weil sich sonst ein Doppelsalz niederschlägt, welches gleiche Aequivalente des thionaphtamsauren und salpetersauren Salzes zu enthalten scheint.

Das thionaphtamsaure Bleioxyd zeigt sich in der Form eines leichten rothen krystallinischen Pulvers, welches in Wasser sehr wenig löslich und in Alkohol fast unlöslich ist.

Thionaphtamsaures und essigsaures Bleioxyd. Wenn man concentrirte Lösungen von thionaphtamsaurem Kali und von essig-

saurem Bleioxyd, welche letztere mit Essigsäure angesäuert ist, fast kochend mischt und zusammen erkalten läfst, so schlägt sich ein Doppelsalz nieder, in der Form von verlängerten, um einen Mittelpunct gruppirten Blättchen. Es mufs dabei ein Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd genommen werden.

Dieses Salz ist in der Kälte wenig löslich, in der Wärme leichter. Es hat, wie alle thionaphtamsauren Salze, eine röthliche Farbe und Perlmutterglanz. Mit Schwefelsäure behandelt giebt es Essigsäure und die gewöhnlichen Zersetzungsproducte der Thionaphtamsäure. In einem Strom von trockner Luft erhitzt, verliert es kein Wasser. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel :

$C_{24}\,H_{11}\,Pb_2\,NS_2\,O_{10} = PbO,\ C_{20}\,H_8\,NS_2\,O_5 + PbO,\ C_4\,H_3\,O_3$

ausgedrückt. Bei der Analyse wurde das Blei als schwefelsaures Bleioxyd bestimmt, indem das Salz durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt und der Rückstand geglüht wurde.

0,5685 Substanz gaben 0,350 schwefelsaures Bleioxyd.

Um den Schwefel zu bestimmen, zersetzte ich das Salz durch Kochen mit kohlensaurem Natron. Die Flüssigkeit wurde von dem hierbei gebildeten kohlensauren Bleioxyd abfiltrirt und mit einem Ueberschufs von Salzsäure erhitzt; darauf wurde die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

0,645 Substanz gaben, auf diese Art behandelt, 0,309 schwefelsauren Baryt.

1,0745 Substanz gaben 26,5 CC. feuchtes Stickgas bei 9,5° und 764,8^{mm} Barometerstand.

Dieses giebt für 100 Theile :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	29,51	—
Wasserstoff	2,25	—
Stickstoff	2,87	2,99
Schwefel	6,56	6,53
Blei	42,42	42,07
Sauerstoff	16,39	—
	100,00.	

Thionaphtamsaurer Baryt. Man erhält dieses Salz leicht durch doppelte Zersetzung, wenn man concentrirte Lösungen von Chlorbarium und thionaphtamsaurem Kali kochend mischt. Beim Erkalten krystallisirt der thionaphtamsaure Baryt in glimmerartigen Blättchen von rother Farbe. Das Salz hat die Formel :

$$C_{20}\ H_{11}\ Ba\ NS_2\ O_9 = BaO,\ C_{20}\ H_8\ NS_2\ O_5 + 3\ aq.$$

Beim Erhitzen verliert es 3 Aequivalente Krystallwasser und wird wasserfrei.

1,968 des krystallisirten Salzes verloren bei 120° 0,168, oder 8,53 pC. Wasser. Die Rechnung verlangt 8,50 pC.

0,548 Substanz gaben 0,187 HO und 0,750 CO_2.

Zur Bestimmung des Schwefels wurden 0,9065 des Salzes in heifsem Wasser gelöst und nach Zusatz von Salzsäure kurze Zeit kochen lassen. Es bildete sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher gesammelt, gewaschen und getrocknet 0,331 Grm. wog. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung wurde mit Chlorbarium gefällt und gab eine zweite, ebenso grofse Quantität von schwefelsaurem Baryt, 0,3315 Grm. Wir hätten also aus :

I. 0,9065 des Salzes zuerst in 0,331 schwefelsaurem Baryt alles Barium, und dann in 0,331 + 0,3315 = 0,6625 schwefelsaurem Baryt allen darin enthaltenen Schwefel bestimmt.

Dieser Versuch zeigt, dafs die bei der Zersetzung des thionaphtamsauren Barytes aus der in dem Salze enthaltenen Thionaphtamsäure gebildete Schwefelsäure gerade doppelt so viel beträgt, als nöthig wäre, um für sich die Base zu sättigen.

II. 0,680 des Salzes gaben mit Schwefelsäure geglüht einen Rückstand von 0,251 schwefelsauren Baryt.

Dieses giebt für 100 Theile :

	berechnet	gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	37,75	37,32	—
Wasserstoff	3,46	3,78	—
Stickstoff	4,41	—	—
Schwefel	10,07	10,04	—
Barium	21,59	21,45	21,68
Sauerstoff	22,72	—	—
	100,00.		

Die Kalk- und Magnesiasalze sind leicht löslich und gleichen in Farbe und Aussehen den übrigen thionaphtamsauren Salzen.

Es wurde bereits bemerkt, dafs sich die Thionaphtamsäure unter der Einwirkung von freien Säuren in Schwefelsäure und Naphtalidin umsetzt. Diese Zersetzung geht so scharf vor sich, dafs man leicht mit ihrer Hülfe das Naphtalidin und dessen Salze darstellen kann.

Giefst man verdünnte Schwefelsäure zu einer Lösung von thionaphtamsaurem Kali, Natron oder Ammoniak, und erwärmt die Mischung, so bildet sich, noch ehe die Flüssigkeit ins Kochen kommt, ein krystallinischer Brei; wenn die Lösung concentrirt genug ist, so entsteht daraus eine Masse von silberglänzenden blättrigen Krystallen. Fährt man fort zu erhitzen, so lösen sich die Krystalle wieder auf und setzen sich dann beim Erkalten wieder ab. Reinigt man sie durch mehrmaliges Krystallisiren aus Wasser oder Alkohol, so hat man das von Zinin beschriebene schwefelsaure Naphtalidin.

Das salzsaure Salz wird nach folgender Methode dargestellt. Man erwärmt eine ziemlich concentrirte wässerige Lösung von thionaphtamsaurem Kali, Natron oder Ammoniak fast zum Sieden; dann setzt man reine Salzsäure zu und läfst die Mischung einige Augenblicke kochen. Wenn die Lösung sehr concentrirt ist, so bildet sich, selbst in der Wärme, ein

krystallinischer Niederschlag, bestehend aus schwefelsaurem und salzsaurem Naphtalidin, und wenn dieses der Fall ist, mufs man ein wenig Wasser zusetzen und erwärmen, bis der Niederschlag sich vollkommen wieder gelöst hat. Darauf fällt man alle Schwefelsäure durch Zusatz von überschüssigem Chlorbarium, erwärmt, und filtrirt die Flüssigkeit noch siedend, um den schwefelsauren Baryt davon zu trennen. Beim Erkalten krystallisirt das salzsaure Naphtalidin in langen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunct gruppirten Nadeln. Setzt man der Mutterlauge concentrirte Salzsäure zu, so krystallisirt eine neue Quantität der salzsauren Verbindung heraus, welche um so weniger löslich ist, je gröfser die Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Salzsäure ist. Es ist zum Gelingen der Operation unumgänglich nothwendig, dafs man reine Salzsäure dabei anwende, weil man bei dem Gebrauche der käuflichen Salzsäure ein durch Eisenchlorid ziemlich stark gefärbtes Product erhalten würde; das Eisenchlorid wirkt auf das Naphtalidin und seine Salze sehr verändernd, wie ich sogleich näher anführen werde.

Das so dargestellte salzsaure Naphtalidin verändert sich unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft sehr leicht, besonders wenn es feucht ist; man kann es nicht durch Krystallisation, weder aus Wasser noch aus Alkohol, reinigen. In der Wärme verflüchtigt sich diese Verbindung zum grofsen Theil, und zu gleicher Zeit unterliegt ein kleiner Theil der Zersetzung. Das sublimirte Product bildet leichte weifse krystallinische Flocken, wie Schnee; es verändert sich nicht, und selbst mehrere Monate der Luft ausgesetzt, zeigt es nicht die leichteste Färbung.

Man kann das Naphtalidin leicht und in reichlicher Menge darstellen, wenn man ein thionaphtamsaures Salz, oder besser die eben beschriebene salzsaure Verbindung mit einem Ueberschufs von gelöschtem Kalke destillirt. Diese Methode

giebt eine so grofse Ausbeute und ist so leicht anzuwenden, dafs sie vielleicht der von Zinin vorzuziehen seyn möchte.

Das Naphtalidin und seine Salze zeigen sämmtlich eine characteristische Reaction, von welcher bis jetzt noch nirgends Erwähnung geschehen ist. Eisenchlorid, salpeters. Silberoxyd, Goldchlorid und im Allgemeinen alle oxydirenden Körper bringen nämlich theils unmittelbar, theils erst nach Verlauf einiger Zeit mit demselben einen schön azurblauen Niederschlag hervor, welcher bald nach seinem Entstehen purpurfarbig wird; dieser Niederschlag besteht aus einem Zersetzungsproduct des Naphtalidins, welches ich mit dem Namen *Naphtameïn* bezeichne.

Man löst, um das Naphtameïn darzustellen, salzsaures Naphtalidin in Alkohol und verdünnt die Lösung mit Wasser. Trübt sich dabei die Flüssigkeit, so giefst man wieder etwas Alkohol zu, bis die Durchsichtigkeit hergestellt ist. Darauf setzt man unter fortwährendem Umrühren eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid in geringem Ueberschufs tropfenweise zu. Man läfst die Flüssigkeit nun einige Stunden lang stehen, wobei man sie von Zeit zu Zeit umrührt, und filtrirt dann den Niederschlag ab, welchen man so lange, bis das Waschwasser eine salpetersaure Silberlösung nicht mehr trübt, mit Wasser, dann mit Alkohol auswascht. Zuletzt trocknet man das Product im leeren Raum. Die Lösung, aus welcher sich das Naphtameïn niedergeschlagen hat, enthält eine grofse Menge Eisenchlorür und Chlorammonium, und auf Zusatz von Kali bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Eisenoxydoxydul, unter gleichzeitiger starker Entwicklung von Ammoniak. Aus diesem Verhalten geht deutlich hervor, dafs das Naphtalidin, indem es sich in Naphtameïn verwandelt, Wasserstoff und die Elemente des Ammoniaks verliert. — Das auf diese Weise erhaltene Naphtameïn ist ein leichtes, amorphes Pulver von dunkler Purpurfarbe; es sieht Robiquet's Orceïn sehr ähnlich. In Wasser, Ammoniak und kaustischem Kali ist es unlöslich. In Alkohol

löst es sich in geringer Menge, indem es der Lösung seine Farbe mittheilt. In Aether löst es sich reichlich; die Lösung ist purpurfarben, und bei freiwilligem Verdunsten derselben schlägt sich das Naphtameïn als amorphes Pulver nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte, und die Lösung ist blau, ähnlich wie eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure gefärbt; durch Wasser wird das Naphtameïn etwas verändert wieder gefällt. Auch in concentrirter Essigsäure ist es löslich; diese Lösung ist von einer schönen violetten Farbe, sie wird von reinem Wasser nicht gefällt, aber durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Oxalsäure wird das Naphtameïn niedergeschlagen; ebenso verhalten sich die Alkalien, wie Ammoniak, Kali, Natron, die Chlorverbindungen von Ammonium, Natrium, Platin, Eisen, Quecksilber und Barium; die schwefelsauren Salze von Natron, Eisenoxydul und Magnesia, die salpetersauren Salze des Baryts und Silberoxyds, das Ferro- und Ferridcyankalium, das phosphorsaure Natron, das essigsaure Bleioxyd und das oxalsaure Ammoniak: alle diese Verbindungen fällen das Naphtameïn aus seiner essigsauren Lösung vollständig und die Flüssigkeit wird farblos. Unter allen Körpern, welche ich versuchte, fand ich nur einen, der diese Fällung nicht bewirkte; dieser war die Weinsäure.

In der Hitze schmilzt das Naphtameïn und zersetzt sich sogleich, wobei sich ein aromatischer Dampf mit dem Geruch des Naphtalidins entwickelt. Zuletzt bleibt eine schwer, aber ohne Rückstand verbrennliche Kohle. Die Farbe, welche die thionaphtamsauren Salze, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, annehmen, rührt ohne Zweifel von dem unter diesen Umständen sich bildenden Naphtameïn her, welches wahrscheinlich dabei noch von anderen Producten begleitet ist.

Die Analysen, die ich von verschiedenen Darstellungen dieses Körpers machte, gaben wenig mit einander übereinstimmende Resultate, deren Aufzählung ich daher unterlasse; die

Ursache dieser Verschiedenheit konnte ich bis jetzt aus Mangel an Zeit noch nicht ermitteln, werde indessen wahrscheinlich die Untersuchung später wieder aufnehmen.

Eine Uebersicht der in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche läfst uns folgende Resultate ziehen :

Unter der Einwirkung von schwefligsaurem Ammoniak verwandelt sich das Nitronaphtalin, ebenso wie unter der von Schwefelammmonium, in Naphtalidin; aber unter der Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks vereinigt sich das Naphtalidin mit den aus der Oxydation der schwefligen Säure hervorgehenden Elementen der Schwefelsäure und bildet zwei neue Körper von saurem Character, beide repräsentirt durch die Formel :

$$C_{20}\ H_9\ NS_2\ O_6 = HO + C_{20}\ H_8\ NS_2\ O_5.$$

Aus diesem Gesichtspuncte betrachtet bieten die Naphthionsäure und die Thionaphtamsäure eine vollkommene Analogie mit den durch die Paarung der Schwefelsäure mit anderen organischen Substanzen gebildeten Säuren. Indessen sind die Bedingungen, unter welchen sich die gewöhnlichen Weinsäuren bilden, doch sehr verschieden von denen, welchen die Naphthionsäure und die Thionaphtamsäure ihre Entstehung verdanken. Die ersteren erhält man, indem man die organischen Substanzen mit sehr concentrirter Schwefelsäure behandelt, und oft mufs man sich der wasserfreien Schwefelsäure bedienen. Es ist in der That bekannt, dafs bei Behandlung des Alkohols mit einer Schwefelsäure, die zwei Aequivalente Wasser enthält, keine Spur von Schwefelweinsäure entsteht. Es ist daher nicht ohne Grund, wenn die Chemiker annehmen, dafs die starke Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem Wasser die Hauptursache ist, welche die Bildung des letzteren durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Säure auf den Wasserstoff der organischen Sub-

stanz und somit die Bildung der gepaarten Verbindung bedingt. Die Wirkung, welche das schwefligsaure Ammoniak auf das Nitronaphtalin äufsert, zeigt, dafs die Bildung gepaarter Verbindungen selbst in Gegenwart einer grofsen Menge Wasser vor sich gehen kann, wenn nur die Schwefelsäure und der organische Körper im Entstehungszustand zusammentreffen.

Die grofse Leichtigkeit, mit welcher die Thionaphtamsäure in Schwefelsäure und Naphtalidin zerfällt, ist ein hinreichender Beweis, dafs sie aus der Vereinigung dieser beiden Körper entsteht. Die Naphthionsäure ist im Gegentheil eine sehr beständige Verbindung, und dieser Umstand wäre der eben ausgesprochenen Hypothese nicht günstig; wenn man indessen die Bedingungen betrachtet, unter welchen sich die beiden Säuren bilden, so ist kein Grund vorhanden, denselben von einander verschiedene Entstehungsweisen beizulegen.

Die Bildung isomerer Producte aus der Vereinigung der nämlichen Körper ist in der organischen Chemie keine neue Thatsache. Die Schwefelweinsäure und die Isäthionsäure sind isomer und bieten dieselben Unterschiede in der Beständigkeit dar, wie die Thionaphtamsäure und die Naphtionsäure; allein die beiden ersteren haben wenigstens einen verschiedenen Ursprung, welcher bis zu einem gewissen Puncte die Isomerie der Producte erklären könnte, während die Thionaphtamsäure und die Naphthionsäure sich gleichzeitig, unter denselben Bedingungen und unter Mitwirkung der nämlichen Körper bilden, so dafs es unmöglich wäre, die Isomerie der beiden letzten Säuren derselben Ursache zuzuschreiben. Auf der andern Seite läfst sich keine der beiden Säuren etwa vermöge einer secundären Wirkung des schwefligs. Ammoniaks aus der andern ableiten, weil sie bei jeder Operation in fast gleicher Menge gebildet werden; ebenso wenig gelang es mir, trotz aller Bemühungen, die eine in die andere umzuwandeln, indem ich verschiedene Reagentien darauf einwirken liefs, und namentlich schwefligs. Ammoniak. Bei dem

gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft ist es unmöglich, diese dunkelen Fragen der Molekularchemie zu lösen. Man mufs sich begnügen, die neuen Thatsachen mit ähnlichen bekannten Fällen der Wissenschaft nebeneinander zu stellen und die Analogien sowohl als die Unterschiede ins Licht zu setzen, und in dieser Rücksicht habe ich es versucht, die Paarungsproducte des Naphtalidins und des Alkohols zu vergleichen.

Ueber eine neue Krystallform des Silbers;

von *H. Dauber.*

Der in dem Folgenden beschriebene schöne Silberkrystall, der mir zur näheren Formbestimmung von Hrn. Prof. Wöhler übergeben wurde, ist vermittelst des electrischen Stroms von Hrn. Dr. Leykauf in Nürnberg dargestellt worden, nach dessen Angabe Krystalle von dieser und noch bedeutenderer Gröfse leicht im Verlauf von wenigen Stunden erhalten werden durch Einleitung des Stroms von z. B. zwei Bunsen'schen Elementen in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, die gehörig reich an Silber und stark sauer seyn mufs.

Dieser Krystall, der 2,5 und 3^{mm} Durchmesser hat und 91 Milligramm wiegt, ist der Form mancher Diamante ähnlich, nämlich ein Zwilling von einem Hexakisoctaëder nach dem Gesetze der Spinellzwillinge (Zusammensetzungsebene parallel einer Octaëderfläche, Umdrehungsaxe normal). Untergeordnet tritt auch das Octaëder auf, aber nur mit demjenigen Flächenpaare, welches die Richtung der Zusammensetzungsebene hat. Alle Flächen sind trotz der nicht unbeträchtlichen Gröfse des Krystalls eben und sehr glänzend, so dafs zahlreiche Beob-

achtungen angestellt werden konnten, deren Resultate hier folgen.

Es wurden an 23 Kanten 7 verschiedene Winkel gemessen, und zwar :

1) die Neigung an der längsten Kante des Hexakisoctaëders;
2) die Neigung an der mittleren Kante;
3) „ „ „ „ kürzesten Kante;
4) „ „ „ „ Combinationskante mit dem Octaëder;
5) „ „ der beiden gröfsten Flächen am unsymmetrisch sechsflächigen Zwillingseck;
6) die Neigung zweier abwechselnden Flächen am Pol der Hauptaxe;
7) die Neigung der Octaëderfläche gegen die nächste Fläche im benachbarten Octanten.

1)	2)	3)	4)
141° 52′ 38″	166° 40′ 48″	161° 9′ 5″	150° 1′ 13″
141° 59′ 43″	166° 42′ 49″	161° 12′ 12″	150° 1′ 16″
142° 0′ 34″	166° 50′ 41″	161° 17′ 11″	150° 4′ 0″
142° 1′ 26″	166° 53′ 33″	161° 18′ 19″	150° 4′ 18″
142° 3′ 14″			150° 7′ 12″

5)	6)	7)
156° 51′ 46″	130° 41′ 0″	137° 1′ 34″
156° 51′ 46″		
156° 57′ 6″		

Irgend zwei dieser 7 Beobachtungsdata sind hinreichend, um die Ableitungscoëfficienten daraus zu berechnen. So führen die aus 3) und 4) hervorgehenden Mittelwerthe 161° 14′ 12″ und 150° 3′ 36″, die am zuverlässigsten scheinen, zu dem genäherten Verhältnifs :

1 : 0,19925 : 0,14241, welchem das folgende

1 : 0,20000 : 0,142857 = 1 : $\frac{1}{5}$: $\frac{1}{7}$

als das wahre zum Grunde zu legen ist. Zur weiteren Rechtfertigung dieser Annahme sind die derselben entsprechenden Werthe der gemessenen Winkel mit den beobachteten hierunter zusammengestellt:

berechnet	beobachtet	Differenz
1) = 141° 52′ 30″,3	1) = 141° 59′ 31″	− 7′ 0″,7
2) = 166° 44′ 18″,7	2) = 166° 46′ 58″	− 2′ 39″,3
3) = 161° 12′ 11″,0	3) = 161° 14′ 12″	− 2′ 1″,0
4) = 150° 4′ 24″,8	4) = 150° 3′ 36″	+ 0′ 48″,8
5) = 156° 55′ 33″,9	5) = 156° 53′ 33″	+ 2′ 0″,9
6) = 130° 47′ 36″,2	6) = 130° 41′ 0″	+ 6′ 36″,2
7) = 137° 10′ 0″,4	7) = 137° 1′ 34″	+ 8′ 26″,4.

Eine bessere Uebereinstimmung ist bei einem Zwillingskrystall gewifs nicht zu erwarten.

Durch Rechnung findet man ferner die Winkel an den Zwillingskanten = 172° 21′ 18″,0 und 187° 38′ 42″,0, die ebenen Winkel an diesen Kanten = 91° 19′ 22″,6 und 35° 4′ 33″,0, und die Dreieckswinkel des Hexakisoctaëders = 37° 30′ 4″,8, 88° 53′ 50″,9 und 53° 36′ 4″,3.

Es ist eine Eigenthümlichkeit der Hexakisoctaëder $\left(1 : \frac{1}{n-2} : \frac{1}{n}\right)$, zu welchen das untersuchte gehört, dafs die zweiten Nebenflächen desselben über der Octaëderfläche gelegenen sechszähligen Flächensystems mit ihren Gegenflächen eine regelmäfsig sechsseitige Doppelpyramide bilden, welche sich am Zwilling unverändert erhält, sofern die Hauptaxe der Pyramide die Richtung der Umdrehungsaxe hat. Auffallend ist bei dem vorliegenden Krystall das gleichförmige Vorherrschen der zwölf Flächen dieser Pyramide gegen die übrigen an die Zusammensetzungsebene stofsenden Flächen.

Noch verdient bemerkt zu werden, dafs die Flächen des Hexakisoctaëders $(1 : \frac{1}{5} : \frac{1}{7})$ den Combinationskanten zweier am Silber schon beobachteten Formen, des Leucitoids $(1 : 1 : \frac{1}{3})$

und des Pyramidenwürfels ($1 : \frac{1}{2} : \infty$) parallel sind. Die Lage der Fläche ($1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{7}$) ist nämlich durch die Zonen ($1 : 1 : 1$) ($- 1 : 1 : \frac{1}{2}$) und ($\infty : 1 : 1$) ($1 : - 1 : 1$) gegeben, von welchen die letztere zugleich die Flächen ($1 : 1 : \frac{1}{3}$) und ($1 : \infty : \frac{1}{2}$) enthält.

Ueber den Schwefelstickstoff;

von *J. M. Fordos* und *A. Gélis* *).

Soubeiran **) hat dem Schwefelstickstoff die Formel $S_3 N$ zugeschrieben, und er stützte sich bei der Aufstellung dieser Formel hauptsächlich auf die Einwirkung, welche das Wasser auf diese Verbindung ausübe. Nach seiner Ansicht werden bei dieser Einwirkung die Elemente von 3 Aequivalenten Wasser gebunden, Nichts entwickelt sich, und das Resultat der Bindung des Wassers wäre $S_3 O_3$, NH_3, HO, das heifst anderthalb-unterschwefligsaures Ammoniak.

Diese Ansicht genügte, uns an der Genauigkeit der Beobachtung zweifeln zu lassen, denn jetzt kennt man nur einfach-unterschwefligsaure Salze, von der Formel $S_2 O_2$, MO, und es mag hier daran erinnert werden, dafs in allen Fällen, wo man unterschwefligsaure Salze von anderer Zusammensetzung zu erkennen glaubte, eine genauere Beobachtung uns immer Irrthümer in den Versuchen entdecken liefs.

Es schien uns also von vornherein, dafs die Einwirkung des Wassers auf den Schwefelstickstoff nochmals untersucht

---

*) Compt. rend. XXXI, 702.

**) Diese Annalen XXVIII, 59. D. R.

werden müsse, und wir beschäftigten uns mit dieser Untersuchung, als Laurent in der Revue scientifique *) seine Ansichten über die Constitution der ammoniakalischen Verbindungen veröffentlichte. In dieser Abhandlung nimmt er an, die Formel der als Schwefelstickstoff bezeichneten Verbindung sey abzuändern, der Körper enthalte Wasserstoff und habe die Zusammensetzung S_2 H N, sey also nicht Schwefelstickstoff.

Die von uns bereits erhaltenen Resultate, wiewohl auch sie mit denen von Soubeiran nicht übereinstimmten, erlaubten uns doch nicht, diese neue Formel anzunehmen; da indefs Laurent's Aussprüche auf einige Versuche gestützt waren, so glaubten wir unsere Versuche wiederholen zu müssen, und jetzt, von der Genauigkeit derselben überzeugt, veröffentlichen wir sie.

Wenn man Ammoniakgas auf Schwefelchlorid einwirken läfst, erleiden diese beiden Körper eine Reihe von Umwandlungen, auf welche wir hier nicht näher eingehen können, und zuletzt erhält man ein rein gelbes Pulver, welches Soubeiran als Eine Substanz enthaltend, als eine Verbindung von Schwefelchlorür mit 2 Aeq. Ammoniak (chlorure de soufre biammoniacal) betrachtete.

Dieses Pulver, aus welchem wir mit Hülfe von Lösungsmitteln fünf verschiedene Substanzen ausziehen konnten, giebt bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff Schwefel und eine schön-orangegelbe Substanz. Wenn man es wiederholt und in der Kälte mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff wascht, so entzieht man allen Schwefel, und wenn man dann die so von Schwefel befreite Masse mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, bis dieser sich nicht mehr färbt, so zieht man die orangegelbe Substanz aus, die bei dem Verdunsten der Flüssigkeit sich in Krystallen abscheidet.

---

*) Quesneville's Revue scientifique et industrielle XXXVII, 208. D. R.

Offenbar ist es diese Substanz, in mehr oder weniger unreinem Zustande, welche von Soubeiran als Schwefelstickstoff untersucht wurde, denn sie besitzt die Mehrzahl der Eigenschaften, welche von diesem Chemiker angegeben werden.

Der Schwefelstickstoff bildet im reinen Zustande durchsichtige rhombische Prismen, welche ein lebhaft goldgelbes Pulver geben; aber dieses Pulver darf nur mit Vorsicht bereitet werden, weil ein leichter Stofs mit einem harten Körper es heftig detoniren macht. 5 Centigramm Schwefelstickstoff, in einem Agatmörser mit dem Pistill gestofsen, brachten einen Knall hervor, der einem Flintenschufs ähnlich war, und zertrümmerten den Mörser und das Pistill in mehrere Stücke.

Wenn man den Schwefelstickstoff mit einem glühenden Körper berührt, so brennt er ab ohne zu detoniren. In einer am einen Ende zugeschmolzenen Röhre gegen 157° erhitzt, zersetzt er sich unter Explosion zu Stickgas und Schwefel.

Der Schwefelstickstoff hat gepulvert einen schwachen Geruch; durch Reiben erlangt er in hohem Grade die Eigenschaft, an Glas und Papier fest zu haften. Seine Wirkung auf die Schleimhäute ist eine der heftig reizendsten. Das Wasser benetzt ihn kaum und löst ihn nicht auf; Alkohol, Aether, Holzgeist und Terpenthinöl lösen ihn in geringer Menge, aber das beste Lösungsmittel ist der Schwefelkohlenstoff. Der letztere ist nicht ganz ohne Einwirkung auf den Schwefelstickstoff, aber diese Einwirkung geht nur sehr langsam vor sich. Sie ist merkwürdig; wir sahen Auflösungen von Schwefelstickstoff in Schwefelkohlenstoff sich nach einigen Monaten gänzlich entfärben, und wir erkannten unter den Zersetzungsproducten Schwefel, Schwefelcyanwasserstoff und einen goldgelben Niederschlag, welcher das Ansehen der noch nicht genau bekannten Substanz hat, die als Schwefelcyan oder Cyanoxysulfid bezeichnet wird. Die mit dieser Substanz angestellten Analysen führten uns zu keiner der dafür aufgestellten

Formeln, aber da man keine ganz bestimmte Angabe für die Zusammensetzung des Schwefelcyans hat, so werden wir die beiden Substanzen genauer untersuchen; sobald wir sie in genügender Menge erhalten haben.

Bei der Analyse des Schwefelstickstoffs richteten wir alle Sorgfalt auf einen etwaigen Gehalt an Wasserstoff, und in allen Versuchen wandten wir beträchtliche Mengen Substanz an, um die Versuchsfehler möglichst zu vermindern.

0,5 Grm. Schwefelstickstoff gaben 0,015 Wasser.
0,5 „ „ „ 0,045 „
1,0 „ „ „ 0,004 „

Diese Versuche, und namentlich der letzte, beweisen hinlänglich, dafs der untersuchte Körper keinen Wasserstoff enthält und dafs also die von Laurent aufgestellte Formel verworfen werden mufs. Wir fügen noch hinzu, dafs die Formel S_2 NH, welche von diesem Chemiker für den Schwefelstickstoff vorgeschlagen wurde, einer andern Substanz anzugehören scheint.

Nachdem wir den Beweis geführt haben, dafs die in Frage stehende Verbindung keinen Wasserstoff enthält und somit allerdings eine Verbindung von Schwefel mit Stickstoff ist, wird es leicht seyn zu zeigen, dafs dieser Schwefelstickstoff nicht die von Soubeiran angegebene Zusammensetzung hat. Die von Letzterem aufgestellte Formel verlangt 77,32 pC. Schwefel und 22,68 Stickstoff. Die Zahlen, welche wir erhalten haben, sind weit davon entfernt und entsprechen der Formel

$$S_2 N$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	berechnet	gefunden			
Schwefel	69,56	69,47	68,83	69,95	69,06
Stickstoff	30,44	30,38	31,01	30,50	—

Dieses Resultat wird noch bestätigt durch die Untersuchung der Einwirkung, welche Wasser und Alkalien auf diesen Körper ausüben.

Nach **Soubeiran** wirkt kaltes Wasser langsam auf den Schwefelstickstoff ein und verwandelt ihn in unterschwefligsaures Ammoniak; in der Hitze geht die Einwirkung rasch vor sich und das gebildete Salz enthält 1 Aequivalent Ammoniak auf 1¼ Aeq. unterschweflige Säure.

Nach demselben Chemiker beschleunigen die Alkalien die Umwandlung des Schwefelstickstoffs in Ammoniak und unterschweflige Säure.

Diese Behauptungen sind nicht annehmbar. Die Zersetzung durch Wasser, wie sie **Soubeiran** annimmt, würde auszudrücken seyn durch das Schema :

$$S_3 N + 4 HO = S_3 O_3, NH_3, HO.$$

Wenn also auch die Formel $S_3 N$ für den Schwefelstickstoff richtig wäre, was nicht der Fall ist, so dürfte sich hier kein Gas entwickeln; es ist aber leicht nachzuweisen, dafs bei dieser Zersetzung Ammoniak sich entwickelt. Ferner beobachtet man, dafs die Flüssigkeit alle Kennzeichen einer Mischung von unterschwefliger Säure und einer Säure aus der Thionreihe hat.

Die Untersuchung der Zersetzungsproducte zeigte, dafs die Einwirkung des Wassers auf den Schwefelstickstoff darzustellen ist durch das Schema :

$$4 S_2 N + 15 HO^{*)} = S_2 O_2, NH_3, HO + 2 (S_3 O_5, NH_3, HO) + NH_3.$$

Dieses Schema erklärt alle beobachteten Erscheinungen, und seine Richtigkeit wird aufser Zweifel gesetzt durch die Einwirkung des Kalis auf den Schwefelstickstoff, welche sich folgendermafsen darstellen läfst :

$$2 S_2 N + 3 KO + 6 HO = S_2 O_2, KO + 2 (SO_2, KO) + 2 NH_3.$$

Es bildet sich unterschwefligsaures Salz und schwefligsaures Salz in solchen Verhältnissen, dafs beide Salze gleichviel Schwefel enthalten.

*) Im Original steht 9 HO + aq.

Diese Zersetzungsproducte entstehen offenbar durch zwei verschiedene Einwirkungen, die des Wassers auf den Schwefelstickstoff und die des Kalis auf die bei der ersteren Zersetzung entstehende Trithionsäure. Man weifs, dafs diese Säure durch die Einwirkung der Alkalien zu schwefliger Säure und unterschwefliger Säure zerfällt:

$$2\ S_3\ O_5 + 5\ KO = S_2\ O_2,\ KO + 4\ (SO_2,\ KO).$$

Ueber die Verbindungen des Jods und des Phosphors in bestimmten Verhältnissen;

von *B. Corenwinder* *).

Man begegnet schon bei dem Anfangsstudium der Chemie einer Anzahl binärer Verbindungen, welche nicht bestimmte Zusammensetzungsverhältnisse zeigen und bisher nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Dahin gehören unter andern die Verbindungen des Chlors, des Schwefels und des Jods mit dem Phosphor. Diese Lücken sind meiner Ansicht nach bedauerlich, weil der Anfänger bei ihrer Betrachtung eine unrichtige Vorstellung von den Gesetzen erhalten kann, welche die chemischen Processe und die Verbindungserscheinungen regeln.

In dem Wunsche, diese Lücken auszufüllen, suchte ich ein Lösungsmittel zu benutzen, welches die Mehrzahl der Metalloïde auflöst und dessen Anwendung verschiedene Verbindungen in bestimmten Zusammensetzungsverhältnissen hervorbringt. Ich glaube, dafs die Chemiker bis jetzt zu wenig danach gestrebt

---

*) Ann. de chim. et de phys., 3. serie, XXX, 342.

haben, die Substanz, in welcher die Krystallisation vor sich geht, abwechseln zu lassen. Wenn man mehr beachtet, dafs das Wasser nicht das einzige Mittel ist, die Cohäsion der Körper aufzuheben und ihre chemische Einwirkung auf einander zu erleichtern, wird gewifs die Wissenschaft um eine grofse Anzahl Verbindungen reicher werden, welche nach den Gesetzen der bestimmten Proportionen zusammengesetzt sind.

Das Lösungsmittel, welches ich anwendete, ist der Schwefelkohlenstoff. Ich habe wahrgenommen, dafs, wenn man eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit einer ebensolchen von Phosphor zusammenbringt und die Mischung stark erkaltet, man kleine gelblich weifse Krystalle erhält, welche bei niedriger Temperatur schmelzen und alle Eigenschaften von Schwefelphosphor zeigen.

Wenn man trocknes Chlorgas durch eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff einleitet, so wird das Gas vollständig absorbirt. Nach der Sättigung der Lösung mit Chlor und bei Stehen der Flüssigkeit in der Kälte setzen sich deutlich weifse Krystalle ab, mit allen Eigenschaften des Phosphorchlorids.

Wenn man im Gegentheil Schwefelkohlenstoff mit Chlor sättigt und ein Stück Phosphor zuwirft, tritt eine heftige Einwirkung ein; der Phosphor entzündet sich plötzlich und die brennende Flüssigkeit wird mit Heftigkeit aus dem Gefäfse herausgeschleudert. Dieser Versuch ist sehr dazu geeignet, bei Vorlesungen die energische Einwirkung des Chlors auf Phosphor zu zeigen. Um ihn anzustellen nehme ich eine an einem Ende verschlossene Glasröhre von 1 bis 2 Decimeter Länge, bringe etwas Schwefelkohlenstoff hinein, welchen ich mit trockenem Chlorgas sättige, und lasse vorsichtig ein Stück Phosphor hineinfallen; sogleich wird eine Flamme von mehreren Meter Höhe herausgeschleudert.

Ich wurde natürlich hierbei darauf geführt, Lösungen von

Phosphor und Jod auf einander einwirken zu lassen, und ich erhielt Producte von bemerkenswerther Schönheit. Ich will die hinsichtlich ihrer erhaltenen Resultate hier mittheilen, und behalte mir die Veröffentlichung der Resultate über die oben erwähnten andern Verbindungen vor.

Die einzigen Untersuchungen über die Verbindungen des Jods mit dem Phosphor sind diejenigen, welche Gay-Lussac *) in seiner Abhandlung über das Jod und seine Eigenschaften mitgetheilt hat. Dieser berühmte Chemiker stellte Jodphosphor dar, indem er beide Elemente unter schwacher Erwärmung in einer Glasröhre vereinigte. 1 Th. Phosphor und 8 Th. Jod gaben eine orangerothe, bei etwa 100° schmelzende, bei höherer Temperatur flüchtige Verbindung; 1 Th. Phosphor und 16 Th. Jod eine schwarzgraue, bei 29° schmelzende Substanz; 1 Th. Phosphor und 24 Th. Jod einen schwarzen, theilweise bei 46° schmelzenden Körper.

Meine Untersuchungen berechtigen mich zu der Angabe, dafs es nur zwei wirkliche Verbindungen von Jod und Phosphor giebt. Beide zeigen eine mehr oder weniger dunkle rothe Farbe. Die grauen oder schwarzen Substanzen sind nach meiner Ansicht Gemenge von überschüssigem Jod mit der an Jod reichsten Verbindung. Ich will zuerst die Eigenschaften der beiden Verbindungen von Jod und Phosphor in bestimmten Verhältnissen, die Art ihrer Darstellung und die Resultate meiner Analysen mittheilen.

Sobald ich wahrnahm, dafs sich in einer Auflösung von Jod und Phosphor in Schwefelkohlenstoff Krystalle bilden, suchte ich diese Jodverbindungen in bestimmten Proportionen zu erhalten. Ich nahm zuerst 1 Aequivalent Jod auf 1 Aequivalent Phosphor, löste sie in Schwefelkohlenstoff und erkaltete die Lösung in Schnee. Bald bildeten sich schön-orangerothe Nadeln.

---

*) Annal. de chim. XCI, 9.

Ich gofs die Flüssigkeit von den Krystallen ab, liefs letztere abtropfen, und bemerkte, dafs bei Berührung der Luft eine schwache Verbrennung an ihrer Oberfläche statt hatte, ohne dafs dadurch ihre Gestalt oder Farbe geändert wurde. Diese Beobachtung liefs mich glauben, dafs diese Krystalle mit Phosphor überzogen seyén. Um mich darüber zu vergewissern, concentrirte ich die in eine kleine Retorte gebrachte Mutterlauge im Wasserbad; es ging reiner Schwefelkohlenstoff über; als der Inhalt der Retorte zur Trockne kam, fand eine lebhafte Feuererscheinung in dem Apparate statt, und der Rückstand zeigte krystallinische Form und eine rothe Farbe, welche der der Krystalle vollkommen glich. Diese Thatsachen bestärkten mich in meiner ersten Ansicht, welche auch die Analyse vollkommen rechtfertigte. 1 Grm. der Krystalle wurde mit Wasser in ein Proberöhrchen gethan, mit welchem ein Chlorentwicklungsapparat verbunden wurde. Das Chlor verwandelte allen Phosphor in Phosphorsäure, welche als phosphorsaures Magnesia-Ammoniak oder vielmehr als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt wurde. Ich erhielt 0,380 Grm. pyrophosphorsaures Salz, entsprechend 0,107 Phosphor. Der in 1 Grm. der Verbindung J_2 P enthaltene Phosphor berechnet sich zu 0,112 Grm.

Jodphosphor J_2 P. — Die Darstellung dieses Körpers bietet keine Schwierigkeit; es genügt, 1 Aequivalent getrockneten Phosphor abzuwägen, in Schwefelkohlenstoff zu lösen, und 2 Aeq. Jod zuzufügen. Die Flüssigkeit ist intensiv röthlichbraun, klärt sich nach einiger Zeit und zeigt dann eine schön orangerothe Färbung. In Schnee oder auch nur in kaltes Wasser gestellt trübt sie sich bald, und nach einigen Stunden füllt sich das Gefäfs mit schönen Krystallen, namentlich wenn man mit etwas beträchtlicheren Mengen arbeitet. — Das Verhältnifs von 2,60 Grm. Phosphor auf 20,34 Grm. Jod gab mir gute Resultate. Die aus der Auflösung in etwa 60 bis 75 Cubikcentimetern Schwefelkohlenstoff gebildeten Krystalle zeigen sich in

der Form sehr abgeplatteter, biegsamer Prismen, erreichen eine Länge von 3 bis 4 Centimetern, und haben eine schöne hellorangerothe Farbe. Die Flüssigkeit selbst giebt, bei Abschlufs der Luft zur Trockne abdestillirt, einen Rückstand von derselben Farbe wie die Krystalle, ohne Absatz von Jod oder Phosphor. Der übergehende Schwefelkohlenstoff ist vollkommen rein.

Diese Resultate liefsen nicht den geringsten Zweifel über die chemische Constitution dieser Jodverbindung. Alle Eigenschaften der Krystalle sind dieselben wie die des Rückstands: die Zersetzung durch Wasser, der Schmelzpunct, die Veränderung an der Luft. Doch stellte ich neue Analysen an, deren Resultate ich mittheilen will.

Um die Krystalle von dem anhängenden Schwefelkohlenstoff vollständig zu befreien, trocknete ich sie im Wasserbad in einer kleinen Röhre, durch welche mittelst eines Aspirators ein langsamer Luftstrom geleitet wurde. Bei diesem Verfahren veränderte sich weder die Form noch die Farbe der Krystalle. Ich brachte eine abgewogene Menge mit einer angemessenen Menge Wasser in ein Proberöhrchen, und verwandelte durch Zuleiten von Chlor den Phosphor in Phosphorsäure und das Jod in Jodsäure. Die Flüssigkeit wurde abgedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, mit Ammoniak gesättigt, und Chlorammonium und schwefelsaure Magnesia zugesetzt. 1 Grm. Krystalle gab 0,405 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,114 Phosphor; die Formel J_2 P fordert 0,112. 0,537 Grm. des trockenen Rückstands wurden mit Chlor behandelt, die Flüssigkeit abgedampft, salpeters. Eisenoxyd, worin 0,500 Metall, zugesetzt, mit Ammoniak gefällt u. s. w.; das Gewicht des Eisenoxyds und der Phosphorsäure betrug 0,840 Grm., woraus sich nach Abzug von 0,714 Eisenoxyd (0,500 Eisen entsprechend) 0,126 Phosphorsäure = 0,056 Phosphor ergeben; nach der Formel J_2 P berechnen sich 0,060.

Es erscheint mir passend, diesen Körper als *Phosphorprotojodür* zu bezeichnen. Man bemerkt, dafs seine Constitution keine Analogie mit den andern Verbindungsreihen des Phosphors zeigt. Die Chemiker werden natürlich die Verbindungen Cl_2 P und PO_2 aufsuchen, welche bis jetzt noch nicht erhalten worden sind.

Die Eigenschaften des Phosphorprotojodürs sind folgende. Es schmilzt bei etwa 110°, wenn es vollständig von Schwefelkohlenstoff befreit ist; die geschmolzene Masse ist schön hellroth. Mit Wasser zersetzt es sich, unter Bildung von einem gelben flockigen Niederschlag, von Jodwasserstoff und phosphoriger Säure. Um es aufzubewahren mufs man es in zugeschmolzene Glasröhren einschliefsen.

Wie schon Berzelius in seinem Lehrbuch der Chemie angiebt, scheidet sich aus dem Jodphosphor, welcher überschüssigen Phosphor — nämlich weniger als 2 Aequivalente Jod auf 1 Aequivalent Phosphor — enthält, bei seiner Zersetzung durch Wasser rother Phosphor ab. Um sich diesen schnell zu verschaffen, genügt es, etwas Jod zu einer Auflösung von gewöhnlichem Phosphor in Schwefelkohlenstoff zu setzen, die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung zu überlassen, und den Rückstand mit Wasser zu zersetzen; der so erhaltene rothe Phosphor ist stets mit überschüssigem weifsem Phosphor gemengt, welchen letztern man mittelst Schwefelkohlenstoff abscheiden kann. Es giebt wahrscheinlich ein Verhältnifs zwischen Jod und Phosphor, in welchem das erstere den letzteren vollständig umwandelt.

Die Unlöslichkeit des rothen Phosphors in Schwefelkohlenstoff liefs mich vermuthen, dafs man den erstern leicht erhalten könne, wenn man eine Auflösung von gewöhnlichem Phosphor in Schwefelkohlenstoff der Einwirkung der Sonnenstrahlen aussetze. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung. Nach einigen Tagen sieht man an der Wandung des Gefäfses, welche den

Sonnenstrahlen ausgesetzt war, eine orangegelbe Schicht, welche nach und nach roth wird; um dieselbe abzulösen, braucht man nur einige Glasstücke in das Gefäfs zu thun und umzuschütteln.

Es versteht sich, dafs ich durch die Mittheilung dieser Beobachtungen nicht die Frage entscheiden will, ob die beiden Modificationen des Phosphors identisch sind, noch, ob sie isomere Zustände dieses Körpers darstellen. Diese Frage bleibt noch zu entscheiden.

Der krystallisirte Jodphosphor kann zweckmäfsig zur Darstellung der Jodwasserstoffsäure angewendet werden. Es genügt, einige Gramme desselben in einen Kolben zu bringen, welcher mit einer Sicherheitsröhre versehen ist, sie mit etwas Wasser zu benetzen und mäfsig zu erwärmen, um mit der gröfsten Leichtigkeit Jodwasserstoff zu erhalten. Der Jodphosphor zersetzt sich dabei hauptsächlich zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure; bei dem Erwärmen entweicht der erstere, gemengt mit etwas Phosphorwasserstoff, welcher von der Zersetzung der phosphorigen Säure herrührt.

Jodphosphor J_3P. — Wenn man 1 Aequivalent Phosphor und 3 Aeq. Jod in Schwefelkohlenstoff löst, so erhält man eine Lösung, die man bis zu ziemlich dicker Consistenz unter Abschlufs der Luft concentriren mufs, damit sie bei dem Erkalten Krystalle gebe; die Krystallisation läfst sich nur mit Hülfe eines Gemenges von Eis und Kochsalz bewirken. Die Krystalle haben eine dunkelrothe Farbe und bilden verworrene sechsseitige Blätter. Sie sind sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff; auch mufs man sie von der umgebenden Flüssigkeit sogleich nach Beendigung der Erkaltung trennen. Wenn man sie in einer kleinen Retorte im Wasserbade erhitzt, um allen Schwefelkohlenstoff zu verjagen, schmelzen sie, und der Rückstand gesteht dann zu einer granatrothen Masse. Die Flüssigkeit, in welcher sich diese Krystalle bildeten, giebt, unter denselben

Umständen zur Trockne gebracht, einen Rückstand von ganz denselben Eigenschaften.

Vollkommen frei von Schwefelkohlenstoff erhält man diesen Jodphosphor indefs nur durch gleichzeitige Einwirkung eines Luftstroms und mäfsiger Wärme (etwa 50 bis 60°). Dann kann er durch Schmelzen und Abkühlen in grofsen Prismen erhalten werden, selbst wenn man nur mit geringen Mengen arbeitet. Man erhält so das *Phosphordeutojodür*, J_2 P, vollkommen rein. Es ist sehr zerfliefslich und zersetzt sich bei Berührung mit feuchter Luft augenblicklich. Sein Schmelzpunkt liegt etwas unter 55°. Bei Erhitzung siedet es unter Verlust von Jod, welches sich verflüchtigt. Mit Wasser zersetzt es sich zu Jodwasserstoff, phosphoriger Säure und sich abscheidenden orangegelben Flocken. Ich bestimmte den Phosphorgehalt in den aus Auflösung erhaltenen, gehörig getrockneten Krystallen; 1 Grm. derselben gab 0,240 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,069 Phosphor; die Formel J_3 P verlangt 0,076. 1 Grm. des aus der Mutterlauge erhaltenen trocknen Rückstands gab 0,235 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,068 Phosphor. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist also J_3 P.

Ich habe Versuche angestellt, um noch andere Verbindungen von Jod und Phosphor zu erhalten; sie berechtigen mich zu der Annahme, dafs aufser den eben beschriebenen keine andere in bestimmten Zusammensetzungsverhältnissen existiren. — Bei Anwendung von 5 Aequivalenten Jod auf 2 Phosphor erhält man zuerst Krystalle von Protojodür, und bei fortgesetztem Krystallisiren findet man in der letzten Mutterlauge die sechsseitigen Blätter des Deutojodürs; was sich nach der Gleichung

$$5\ J + 2\ P = J_2\ P + J_3\ P$$

erklärt. — Bei Anwendung von 4 Aequivalenten Jod auf 1 Phosphor erhält man eine schwarze dicke Flüssigkeit; bei dem Erkalten in einem Gemenge von Eis und Kochsalz setzt sie zuerst

Krystalle von reinem Jod ab; bei dem Concentriren der Flüssigkeit im Wasserbad geht Schwefelkohlenstoff mit etwas Jod über, und die zweite Krystallisation giebt nochmals Jod, mit anhängendem Jodphosphor. Bei der dritten Krystallisation erhält man das Deutojodür in hexagonalen Blättern, welche nach dem Abtropfen ihre eigenthümliche Form und characteristische Farbe zeigen. – Bei Anwendung von 5 Aequivalenten Jod auf 1 Phosphor sind die Resultate ganz dieselben; die zuerst sich abscheidende Quantität Jod ist nothwendig beträchtlicher. — Diese Thatsachen lassen mich schliefsen, dafs die Verbindungen, denen man eine graue oder schwarze Farbe zugeschrieben hat, nicht Verbindungen in bestimmten Proportionen sind, sondern nur Gemische von Deutojodür ($J_3 P$) mit veränderlichen Mengen von Jod.

Ich werde später die Untersuchungen mittheilen, zu welchen ich bei der weitern Verfolgung des von mir eingeschlagenen Weges geführt wurde. Vorläufige Versuche lassen mich glauben, dafs die Anwendung des Schwefelkohlenstoffs zur Darstellung bestimmter chemischer Verbindungen für die organische Chemie von Nutzen werden kann, besonders um verschiedene, bis jetzt noch nicht bekannte Verbindungen des Jods zu erhalten.

Als Resultate dieser Arbeit glaube ich den Beweis gegeben zu haben, dafs von Verbindungen des Jods mit dem Phosphor nur das Protojodür J_2 P und das Deutojodür J_3 P existiren, und dafs andere Verbindungen, deren Existenz fast in allen Lehrbüchern der Chemie angegeben ist, nur Gemische sind.

Ueber die Fähigkeit von Viscum album, Kohlensäure zu zersetzen;

von Dr. *E. Luck.*

Durch viele Versuche ist schon lange dargethan, dafs grüne Pflanzentheile, wie Blätter, die Fähigkeit besitzen, mit Hülfe des Sonnenlichtes Kohlensäure zu zersetzen und dafür eine gewisse Menge Sauerstoff zu entwickeln. Diese Sauerstoffmenge ist jedoch bekanntlich immer geringer, als der absorbirten Menge Kohlensäure entspricht. Von dem allergröfsten Theil der Naturforscher ist in neuerer Zeit als Fundamentalwahrheit erkannt worden, dafs die Pflanzenwelt durch diese Zersetzung ihren Kohlenstoffgehalt erhält. Wenn aber auch im Allgemeinen diese Thatsache als geltend betrachtet wird, so lassen doch alle Botaniker eine Ausnahme zu bei den eigentlichen Schmarotzerpflanzen, welche mit ihren Wurzeln in das Zellgewebe anderer Pflanzen eindringen. So sagt z. B. Schleiden in seinen „Grundzügen der wissenschaftlichen Botanik, 2. Ausgabe, II. Thl., S. 471": Bei den ächten Parasiten ist nun die Ernährung derselben durch die (stets schon assimilirten) Säfte des Subjectes, wie es scheint, unzweifelhaft.

Directe Versuche, welche zu dieser Ansicht berechtigen, habe ich umsonst in botanischen Werken gesucht, und es erschien mir daher nicht uninteressant, einen Versuch anzustellen, um wenigstens indirect einiges Licht über diesen Ernährungsprocefs zu erhalten.

Haben diese Parasiten nicht wie andere Pflanzen das Vermögen, die Kohlensäure zu zersetzen, so könnten sie also auch nicht durch sie ernährt werden, und es bliebe dann nichts Anderes übrig als die Ausnahme von der Regel, die Säugungstheorie, als wahr anzunehmen.

Ich habe defshalb die Eichenmistel, Viscum album, eine bekannte, häufig auf unseren Obstbäumen wachsende Schmarotzerpflanze zu Experimenten über diesen Punkt gewählt.

Am 4. Sept. 1848 wurden frisch abgeschnittene Zweige, welche ohngefähr 4 Loth wogen, unter ausgekochtem Wasser mittelst eines steifen Pinsels von den anhängenden Luftbläschen befreit und dann unter eine tubulirte, mit einem Hahnen verschliefsbare Glasglocke, welche ebenfalls mit ausgekochtem Wasser gefüllt war, gebracht. Die Enden der Zweige gingen aus dem unteren Rande der Glocke, welche defshalb nicht aufstand, in das Sperrwasser heraus. Das Ganze wurde nun der Nachmittagssonne ausgesetzt und in das Sperrwasser ein schwacher Strom Kohlensäure geleitet. Nach zwei Stunden hatten sich im oberen Theil der Glocke 20 CC. Gas gesammelt.

Bei der Analyse zeigte es sich als bestehend

aus	61,5	Sauerstoff
	8,8	Kohlensäure
	29,7	Stickstoff
	100,0.	

Es ist also hieraus ersichtlich, dafs auch ein wahrer Parasit, welcher keine grüne Blätter hat (die Farbe derselben ist grüngelb), die Fähigkeit hat, Kohlensäure zu zersetzen und daraus Sauerstoff abzuscheiden. Der Stickstoff rührt wahrscheinlich von Luft her, welche in den Zellen eingeschlossen war.

Wenn man nicht annehmen will, dafs diese erwiesene Thatsache nur stattfinde, um, ohne etwas zu nützen, die Analogie mit anderen selbstständigeren Pflanzen zu wahren, so wird man wohl einräumen müssen, dafs die Ernährung von Pflanzen durch die Säfte anderer etwas zweifelhaft erscheint, und dafs das constante Vorkommen von Parasiten auf gewissen Pflanzenspecies nicht auf dem Mutterdienste dieser letztern beruht. Was nun aber die mineralischen Bestandtheile betrifft,

so wäre es wohl möglich, dafs die Rinde oder die übrigen Theile der Mutterpflanze die Erde dieser Schmarotzer darstellten.

Ueber die Zusammensetzung des Wermuthbitters;

von *Demselben.*

Zur Darstellung des Wermuthbitters haben Mein *) und Righini Methoden angegeben, welche auf mehr oder weniger langem Wege zu reinem Absintheïn führen sollen.

Mein giebt an, dafs er es weifs und krystallisirt erhalten habe.

Ich habe, um diesen Körper darzustellen, auf folgende Weise operirt.

Das trockne Kraut wurde mit 80 pC. Weingeist ausgezogen und die klare Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz abdestillirt, der Rückstand in eine verschliefsbare Flasche gebracht und mit Aether stark geschüttelt. Nach einiger Zeit scheidet sich dieser gelbbraun gefärbt ab, und es wird diese Behandlung mit Aether so lange wiederholt, bis derselbe nicht mehr stark bitter schmeckt. Die ätherischen Flüssigkeiten werden nun im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand besteht aus einem zähen Gemengsel eines schwarzbraunen sauren Harzes und Wermuthbitter. Behandelt man dieses mit Wasser, dem man einige Tropfen flüssiges Ammoniak zugesetzt hat, so wird vorzugsweise nur dieses schwarze schmierige Harz aufgenommen und das Wermuthbitter bleibt zum gröfsten Theil zurück.

In dem Maase, als es reiner wird, nimmt es eine pulverförmige oder krümliche Beschaffenheit an. Setzt man eine gröfsere Menge Ammoniak zu, so wird auch Wermuthbitter

*) Diese Annalen VIII, 61. D. R.

gelöst. Zerreibt man aber mit concentrirtem Ammoniak, so geht wieder weniger in Lösung, weil die Verbindung von Ammoniak mit Wermuthbitter in Salmiakgeist schwerlöslich ist.

Es wird nun zur Entfernung des Ammoniaks mit verdünnter Salzsäure digerirt, dann mit Wasser ausgewaschen in Weingeist gelöst und so lange Bleizuckerlösung zugesetzt, als noch eine Trübung erfolgt, filtrirt und in die Flüssigkeit zur Zersetzung des überschüssigen Bleisalzes Schwefelwasserstoff geleitet. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte weingeistige Lösung läfst man unter Zusatz einer geringen Menge Wasser an einem warmen Orte langsam verdunsten, wo sich das Wermuthbitter in gelben harzigen Tropfen abscheidet. Diese sind weich, überziehen sich, wenn sie mit Wasser übergossen werden, mit einer undurchsichtigen Haut, und nach einigen Tagen oder Wochen verwandeln sich alle Tropfen in, aufsen höckerig rauhe, innen strahlige, undeutlich krystallinische harte Massen.

Die Farbe ist bräunlichgelb bis gelb; zerrieben giebt es ein gelbliches Pulver von schwachem, unangenehmem, bitterlichem Wermuthgeruch. Es schmeckt aufserordentlich bitter, namentlich hintennach. In Wasser ist es schwer löslich, in kochendem schmilzt das Ungelöste. In Weingeist leicht, in Aether schwieriger löslich. Auch von concentrirter Essigsäure wird es aufgenommen und durch Wasser zum Theil daraus gefällt. Es reagirt ziemlich stark sauer und löst sich, wie schon oben angegeben, etwas in wässerigem Ammoniak, leichter aber in Aetzkali mit goldgelber Farbe. Kalte englische Schwefelsäure löst es zuerst mit röthlichgelber Farbe, welche aber schnell, wie es scheint unter Sauerstoffaufnahme, an der Luft indigblau wird. Wasser erzeugt mit dieser blauen Lösung einen schmutzig graugrünen flockigen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit rosenfarbig ist. Werden die Flocken auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen, so zeigen sie sich in Weingeist leichtlöslich mit gelber Farbe, schwerlöslich in

Aether. Dieser Körper schmeckt nicht mehr bitter, und seine weingeistige Lösung hinterläfst beim Verdampfen einen veilchenblauen amorphen Rückstand, welcher sich wieder mit gelber Farbe löst.

Salzsäure löst das Wermuthbitter mit gelber Farbe, welche bei schwachem Erwärmen ins Rothe übergeht, später tritt unter Trübung und Ausscheidung einer braunen klumpigen Masse dunklere Färbung ein.

In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe. Auf Platinblech erhitzt verflüchtigt sich ein Theil in braungelben bitteren Dämpfen, der gröfste Theil aber wird verkohlt. Die Dämpfe verdichten sich wieder zu einer amorphen Substanz.

Die im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende analytischen Resultate.

I. 0,0799 Grm. gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1906 Grm. Kohlensäure und 0,0548 Grm. Wasser.

II. 0,1496 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3582 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

Auf 100 Theile berechnet giebt diefs :

	I.	II.
Kohlenstoff	65,06	65,30
Wasserstoff	7,60	7,65.

Hieraus läfst sich leicht die nachstehende Formel ableiten :

		berechnet		gefundenes Mittel
16 Aeq.	Kohlenstoff	96	65,30	65,18
11 „	Wasserstoff	11	7,48	7,62
5 „	Sauerstoff	40	27,22	27,20
			100,00	100,00.

Die empirische Formel für das Wermuthbitter ist daher C_{16} H_{11} O_5, die rationelle aber wohl C_{16} H_{10} O_4 + HO. Die Darstellung einer reinen und constant zusammengesetzten

Verbindung des Wermuthbitters mit einem Metalloxyd hat grofse Schwierigkeiten, wie man sogleich sehen wird.

Es wurde Wermuthbitter in Alkohol gelöst und etwas Aetzkali zugesetzt, in die dunkel goldgelbe Flüssigkeit so lange Kohlensäure geleitet, als sich noch kohlensaures Kali abschied, dann etwas Aether zugesetzt und filtrirt. In dieser Lösung von Absintheïnkali erzeugte Bleizucker eine schön gelbe flockige Fällung von Absintheïnbleioxyd, aber nach einigen Minuten verwandelte sie sich in weifses schweres Bleioxyd und der Weingeist färbte sich gelb durch gelöstes Wermuthbitter.

Die Kaliverbindung in fester Form darzustellen, wollte ebenfalls nicht gelingen.

Die weingeistige Lösung des Bitterstoffs giebt mit neutralem essigsaurem Blei keine Fällung, und nur schwache Trübung mit Bleiessig.

Es gelang mir jedoch, eine Bleiverbindung auf folgende Art darzustellen.

Zu einer weingeistigen Lösung wurde Bleiessig und etwas Ammoniak gesetzt, und in einem Schälchen über Schwefelsäure in dem leeren Raume verdampft. Der trockene Rückstand wurde zerrieben und zuerst mit Wasser und nach dem Trocknen mit Aether so lange behandelt, als diese etwas lösten. Zuletzt konnte noch Weingeist zum Auswaschen verwendet werden.

Diese Verbindung gab 55,25 pC. Bleioxyd, woraus sich die Formel 2 (C_{16} H_{10} O_4) + 3 PbO ableiten läfst, welche 54,80 Bleioxyd erfordert.

Ueber das Stibmethyl und seine Verbindungen;
von *Hs. Landolt* *).

Herr Prof. Löwig veranlafste mich, unter seiner Leitung eine Untersuchung über das Stibmethyl vorzunehmen, deren wichtigste Ergebnisse ich in Folgendem mittheile. Es soll jedoch dieses nur als eine vorläufige Notiz betrachtet werden, und ich behalte mir vor, später die analytischen Resultate sowohl, wie die genauern Angaben zu veröffentlichen.

Zur Darstellung des Stibmethyls wurde derselbe Apparat, dessen sich die Hrn. Prof. Löwig und Schweizer **) bei der Darstellung des Stibäthyls bedient hatten, angewandt. Reines wasserfreies Jodmethyl, durch gemeinschaftliche Einwirkung von Jod und Phosphor auf Holzgeist erhalten, wurde mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand in einem kleinen Kolben der Destillation unterworfen. In der Regel trat sogleich eine heftige Reaction ein, unter welcher das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigte; hierauf wurde durch allmähliges Erhitzen das Stibmethyl überdestillirt.

In den physikalischen Characteren kommt das Stibmethyl mit dem Stibäthyl vollkommen überein. Es stellt eine farblose schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar, welche in Wasser unlöslich ist, und sich in Weingeist schwer, aber leicht in Aether löst. An der Luft entwickelt es dicke weifse Dämpfe, entzündet sich, und verbrennt dann mit weifser Flamme unter Abscheidung von metallischem Antimon.

Die Verbindungsreihe des Stibmethyls ist ebenfalls entsprechend der des Stibäthyls. Es vereinigt sich mit 2 Atom

*) Aus Nro. 61 der Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Zürich; vom Verfasser mitgetheilt.

**) Diese Annalen, LXXV, 315. D. R.

Sauerstoff zu einer Basis, welche 2 At. Säure sättigt, und ebenso giebt es die correspondirenden Verbindungen mit S_2, Chl_2, Br_2, Jd_2 etc. Auch die Eigenschaften dieser Verbindungen sind im Wesentlichen nicht abweichend von den Eigenschaften der entsprechenden Stibäthylverbindungen.

Sammelt man bei der Darstellung des Stibmethyls das Jodmethyl, welches zuerst übergeht, und das Stibmethyl, das bei höherer Temperatur entweicht, gemeinschaftlich in einem Gefäfse, so bemerkt man ein schwaches Aufkochen, und nach kurzer Zeit ist das flüssige Gemenge in eine vollkommen weifse krystallinische Masse umgewandelt.

In ihrer Abhandlung über das Stibäthyl geben die Hrn. Prof. Löwig und Schweizer an, dafs in den ersten Portionen, welche bei der Darstellung des Stibäthyls übergehen, sich öfters Krystalle bilden, welche sie als Jodstibäthyl betrachteten; sie erhielten aber zu wenig, um analytische Untersuchungen damit vornehmen zu können. Eine Untersuchung dieser Krystalle, erhalten beim Stibmethyl, zeigte, dafs dieselben nicht zu der Stibmethylreihe gehören, sondern der Formel $St\,Me_4 + Jd$ entsprechen. Man erhält diese Krystalle sehr leicht, wenn man in Stibmethyl reines Jodmethyl eintröpfelt; andere Producte werden dabei nicht gebildet. In dieser Hinsicht also schliefst sich das Stibmethyl, und jedenfalls auch das Stibäthyl ganz dem Ammoniak an, denn es unterliegt keinem Zweifel, dafs die Krystalle, welche die Hrn. Prof. Löwig und Schweizer in ihrer Abhandlung erwähnen, gleichfalls der Formel $St\,Ae_4 + Jd$ entsprechen, und in der That, bringt man zu Stibäthyl Jodäthyl, so kann man die gleichen Krystalle hervorrufen. Ferner können auch in diesen Verbindungen das Aethyl und Methyl sich gegenseitig vertreten; so wurden z. B. durch Eintröpfeln von Jodmethyl im Stibäthyl Krystalle erhalten, welche der Formel $St\,Ae_3\,Me + Jd$ entsprachen. — Ich werde später die Verbindungen beschreiben, welche mit der Stibäthyl-

reihe übereinkommen, und in Folgendem nur diejenigen erwähnen, welche dem Ammonium entsprechend zusammengesetzt sind.

Die Untersuchungen über diese Reihe haben als wichtigstes Resultat ergeben, dafs eine Verbindung, bestehend aus: $(St\ Me_4)\ O$, isolirt erhalten werden kann, wodurch die Ammoniumtheorie selbst eine vollkommne Bestätigung erhält. Die Verbindung $St\ Me_4$ nenne ich entsprechend dem Ammonium *Stibmethylium.*

Stibmethyliumoxyd $(St\ Me_4)\ O$.

Um diese Basis zu erhalten, setzt man zu der wässerigen Lösung der entsprechenden Jodverbindung $(St\ Me_4)\ Jd$ so lange frisch gefälltes Silberoxyd, bis kein Jodbilber mehr gebildet wird. In der Auflösung befindet sich die genannte Basis, und verdunstet man die Lösung neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe, so bleibt eine weifse krystallinische Masse zurück, welche in Beziehung auf alkalische Charactere mit dem Kalihydrat vollständig übereinstimmt. Zwischen den Fingern bemerkt man dasselbe schlüpfrige Gefühl wie beim Kalihydrat; der Körper ist ungemein ätzend, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, aber unlöslich in Aether. Verdunstet man die Lösung bei Zutritt der Luft, so zieht sie Kohlensäure an, braust dann stark auf mit Säuren, und setzt man zu dem kohlensauren Salz Kalkwasser, so fällt kohlensaurer Kalk nieder, und in der Auflösung befindet sich wiederum die reine Basis. Hält man über die Auflösung einen mit Salzsäure angefeuchteten Glasstab, so bemerkt man weifse Dämpfe, aber dennoch ist die Basis nur wenig flüchtig, denn selbst beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bleibt sie fast in der ganzen Quantität wieder zurück. Erhitzt man die Verbindung schnell in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so entwickeln sich Dämpfe, die sich an der Luft unter Abscheidung von metallischem Antimon ent-

zünden; bei vorsichtiger Erhitzung verflüchtigt sich jedoch die trockne Basis ohne Zersetzung. Die wässerige Lösung hat einen laugenartigen Geruch und Geschmack; rothes Lackmuspapier bläut sie momentan. Ammoniak wird durch dieselbe sogleich schon in der Kälte ausgeschieden, und selbst Baryt scheidet die Basis aus der Jodverbindung nicht aus. Kalk und Bleioxyd werden durch das Stibmethyliumoxyd sogleich gefällt; in der Lösung eines Zinkoxydsalzes entsteht ein weifser Niederschlag, welcher sich im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder löst. Aus Kupfersalzen wird Kupferoxydhydrat gefällt, welches nicht mehr löslich ist im Ueberschufs; Quecksilberoxydulsalze werden schwarz, Quecksilberoxydsalze gelb präcipitirt; in Silberoxydsalzen entsteht ein braunschwarzer, im Ueberschufs des Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag. Mit Platinchlorid giebt die Lösung wie das Kali einen gelben Niederschlag. Kocht man die concentrirte wässerige Lösung des Stibmethyliumoxyds mit Schwefel, so erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, und vermischt man dieselbe mit einer verdünnten Säure, so scheidet sich Schwefelmilch aus, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Ueberhaupt kommt dieser Körper so sehr mit dem Kali überein, dafs man ihn bei blofs qualitativen Prüfungen sicher dafür halten würde.

Das Stibmethyliumoxyd bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, welche, soweit die Beobachtungen reichen, ganz mit den Kalisalzen übereinkommen, und auch mit denselben isomorph sind. Man erhält dieselben theils direct, theils durch doppelte Wahlverwandtschaft.

Saures schwefelsaures Stibmethyliumoxyd.

Setzt man zu einer Lösung der Jodverbindung ($St\,Me_4$) Jd so lange eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, als noch ein Niederschlag von Jodsilber erfolgt, und verdunstet man das Filtrat auf dem Wasserbad, so erhält man

das Salz in schönen quadratischen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Die Krystalle sind sehr hart, in Wasser leicht und auch ziemlich leicht in Weingeist löslich. Sie schmecken scharf sauer und hinterher bitter. Die Formel des Salzes ist :

$$(St\ Me_4)\ O,\ HO + 2\ SO_3.$$

Sättigt man die concentrirte Lösung des sauren Salzes mit Stibmethyliumoxyd, so verschwindet die saure Reaction vollständig, und vermischt man nun die wässerige Lösung mit ätherhaltigem Weingeist, so scheidet sich das neutrale Salz in Oeltropfen aus, welche nach einiger Zeit an der Luft fest werden. Es bildet vierseitige Prismen, und ist demnach isomorph mit dem schwefelsauren Kali.

Salpetersaures Stibmethyliumoxyd.

Diese Verbindung wird auf gleiche Weise wie das schwefelsaure Salz durch Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Es ist ein in Wasser leicht lösliches, herb und zugleich bitter schmeckendes Salz, das in kleinen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen verpufft.

Saures kohlensaures Stibmethyliumoxyd

wird erhalten, wenn die wässerige Lösung der Basis vollständig mit kohlensaurem Gas gesättigt wird. Es krystallirt in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, schmeckt schwach alkalisch bitter, und giebt mit neutralen Bittererdesalzen keinen Niederschlag.

Jodstibmethylium $(St\ Me_4)$ Jd.

Dieses bildet sich, wie schon gesagt, immer, wenn Stibmethyl mit Jodmethyl in Berührung kommt. Die erhaltene weifse krystallinische Salzmasse wird zwischen Papier getrocknet, und hierauf aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. Diese Verbindung krystallirt in sehr schönen sechsseitigen Tafeln,

und ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether jedoch schwer löslich. Der Geschmack ist salzig, hinterher bitter. In einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, entwickelt das Jodstibmethylium Dämpfe, die sich an der Luft von selbst entzünden, zugleich wird antimonige Säure abgeschieden. Aus der wässerigen Lösung kann durch Silbersalze das Jod ausgefällt werden; mit Sublimatlösung versetzt, giebt sie einen Niederschlag von Jodquecksilber, unter Bildung von Chlorstibmethylium. Durch Säuren wird Jod ausgeschieden.

Chlorstibmethylium $(St\ Me_4)\ Chl$

erhält man durch Abdampfen der Jodverbindung mit concentrirter Salzsäure, oder durch Zersetzung derselben mit Sublimatlösung, am besten jedoch, wenn eine Lösung des reinen Oxyds mit Salzsäure gesättigt wird. Nach dem Abdampfen resultiren weifse Krystalle, welche in Wasser leicht löslich, in Weingeist schwerer und in Aether ganz unlöslich sind, einen bittern Geschmack besitzen und sich im Uebrigen entsprechend der Jodverbindung verhalten.

Gurolit, eine neue Mineralspecies;

von *Th. Anderson.*

(Gelesen vor der Royal Society of Edinburgh.)

Ich sah das in Folgendem beschriebene Mineral zuerst bei einem Mineralienhändler, der es mir unter dem Namen Herschelit zum Verkauf anbot. Eine oberflächliche Untersuchung zeigte mir, dafs es das genannte Mineral nicht sey, und führte mich zu dem Schlufs, dafs es entweder Pectolit oder ein neues Mineral sey. Die weitere Untersuchung bestärkte mich in

meiner Vermuthung, doch war das Stück nicht grofs genug, um eine genauere Analyse davon zu machen. Im Herbst 1849 fand ich indefs bei einem Besuch in Skye das Mineral in hinreichender Menge, um es genauer untersuchen zu können. Ich bemerkte, dafs das, was ich früher gesehen hatte, eine verwitterte Probe gewesen war, und fand, dafs das Mineral eine neue und wohl ausgesprochene Species sey. Ich gebe dem Mineral wegen der rundlichen Form seiner Krystallgruppen den Namen Gurolit, von *γυρος*.

Der Gurolit findet sich bei Storr, ungefähr 9 englische Meilen von Portree, an demselben Ort, der den Mineralogen schon durch seine reichen Fundgruben schöner Exemplare von Apophyllit, Stilbit, Laumonit und anderen Zeolithen sehr wohl bekannt ist. Mit diesen kommt der Gurolit zusammen vor, manchmal, indem er die Krystalle von Apophyllit umkleidet. Die besten und schönsten Exemplare des Gurolits werden indefs nicht unmittelbar mit diesen Mineralien zusammen gefunden, sondern in einem Basalt angetroffen, der sehr verschieden von dem ist, in welchem diese Mineralien in gröfster Menge vorkommen. Die Felsart, in welchem sich die obengenannten Mineralien hauptsächlich finden, kann als ein weicher basaltischer Mandelstein bezeichnet werden, der so voller Drusenräume ist, dafs es unmöglich ist, selbst nur ein kleines Stück abzuschlagen, ohne deren, gewöhnlich mit Bergkrystallen gefüllt, aufzuschlagen. In diesem Basalt findet man den Gurolit nie. Dagegen kommt ein anderer Basalt von aufserordentlich compacter und gleichmäfsiger Masse vor, von welchem ich vermuthe, dafs er einer besonderen Eruption seine Entstehung verdankt. Die Drusenräume desselben sind kleiner und viel seltener, sie enthalten selten Apophyllit, fast nie Stilbit und statt dessen Gurolit.

In dem letzteren Basalt sind Spuren von Gurolit sehr häufig, aber schönere und gröfsere Stücke werden nur selten

angetroffen. Man mufs grofse Mühe darauf verwenden, sie zu finden, und wenn man deren aufgefunden hat, so sind sie nur schwierig unverletzt loszubekommen. Bei meinem letzten Aufenthalt in Skye war das Wetter so ungünstig, dafs ich nicht Zeit hatte, viel nach dem Mineral zu suchen; aber ich zweifle nicht daran, dafs es in dem compacteren Basalt der Umgegend ziemlich allgemein verbreitet angetroffen werden wird. Ich fand Spuren desselben in einiger Entfernung von dem Ort, wo ich meine Exemplare gesammelt habe, und eine alte Mauer auf dem Wege nach Storr besteht aus einem Basalt, der ebenfalls kleine, verwitterte Exemplare desselben enthält.

Man findet den Gurolit in kleinen sphärischen Concretionen, die aus concentrisch gruppirten Blättchen bestehen. Die Oberfläche der rundlichen Concretionen haben durch die verschieden weit vorstehenden Blättchen ein schön gestreiftes Aussehen. Das Mineral besitzt weifse Farbe, und Glasglanz, der in Perlmutterglanz übergeht, wenn es dem Wetter ausgesetzt worden ist. In dünnen Blättchen ist es vollkommen durchsichtig. Es ist spaltbar parallel den Blättchen, aus welchen die Concretionen zusammengesetzt sind. Es ist sehr fest und läfst sich nur mit Mühe pulvern. Die Härte liegt zwischen 3 und 4.

Vor dem Löthrohr in dem Kölbchen giebt es Wasser ab, schwillt auf, und zerfällt in dünne Blättchen von Perlmutter- bis Silberglanz. Auf Kohle spaltet es sich unter Aufblähen in dünne Lamellen und schmilzt endlich, obschon schwierig, zu einem weifsen Email. Mit Borax liefert es ein farbloses Glas, und mit Soda schmilzt es schwierig zu einer opaken Masse. Mit salpeters. Kobaltoxydul giebt es eine schwache Reaction auf Thonerde. Durch Salzsäure wird es mit Leichtigkeit zersetzt. Die Analyse war sehr einfach; die einzige Schwierigkeit bestand in der Auswahl von Stücken, die durch Verwitterung noch kein Wasser verloren hatten. Meine ersten Bestimmungen ergaben eine wechselnde Menge Wasser. Der Wassergehalt

wurde durch Glühen bestimmt; Thonerde, Kieselsäure, Kalk und Magnesia auf gewöhnliche Weise geschieden. Die Kieselsäure wurde mittelst Fluorwasserstoffsäure auf ihre Reinheit geprüft.

	gefunden	Sauerstoff	
Kieselsäure	50,70	26,86	6
Thonerde	1,48	—	—
Kalk	33,24	9,49	2
Magnesia	0,18	—	—
Wasser	14,18	12,60	3
	99,78.		

Wenn wir die geringen Mengen von Thonerde und Magnesia als unwesentliche Bestandtheile vernachlässigen, so finden wir, dafs der Sauerstoff in den übrigen ungefähr in dem Verhältnifs von 6 : 2 : 3 steht, wonach das Mineral ein wasserhaltiges Silicat von der folgenden Formel ist :

$$2\ (CaO,\ SiO_3) + 3\ HO.$$

Die Analyse hat einen geringen Ueberschufs von Kalk und einen Ausfall an Kieselsäure und Wasser ergeben. Letzteres rührt wahrscheinlich von einer theilweisen Verwitterung her, indem der Gurolit mit Leichtigkeit sein Wasser verliert.

11,201 Grains verloren im Wasserbade 0,495 = 4,42 pC. Diefs entspricht 1 Aequivalent Wasser, was einen Verlust von 5,1 pC. verlangt, so dafs der bei 100° getrocknete Gurolit der Formel 2 $(CaO,\ SiO_3) + 2\ HO$ oder $CaO,\ SiO_3,\ HO$ entspricht, d. i. neutralem kieselsaurem Kalk mit 1 Aeq. Wasser.

In Betreff seiner chemischen Constitution steht das Mineral in einer sehr einfachen Beziehung zu den übrigen Kalksilicaten, von denen wir bereits ein wasserhaltiges und ein wasserfreies kennen. Ihre Formeln sind :

Wollastonit (Tafelspath) . .	$3\ CaO,\ 2\ SiO_3$
Kalk-Trisilicat Gjellebäck's	$CaO,\ SiO_3$
Gurolit	$2\ (CaO,\ SiO_3) + 3\ HO$
Dysclasit (Okenit)	$3\ CaO,\ 4\ SiO_3 + 6\ HO.$

In dem Gurolit haben wir demnach dasselbe Verhältnifs von Kieselsäure und Kalk, als in dem Kalk-Trisilicat Gjellebäck's. In noch näherer Beziehung steht er zum Dysclasit. Verdoppelt man die Formel des Gurolits, so besteht in der That der einzige Unterschied in einem Aequivalent Kalk. Gurolit und Dysclasit gleichen sich auch in ihren physikalischen Eigenschaften einigermafsen, indem auch der Dysclasit sehr fest und schwierig zu pulvern ist, obwohl in einem geringeren Grade als der Gurolit. Die Krystallform des letzteren in Blättchen statt Nadeln, sein hoher Glanz und die Leichtigkeit, mit der er sein Wasser abgiebt, unterscheiden ihn durchaus vom Dysclasit und characterisiren ihn als eine wohl ausgesprochene Mineralspecies.

Ueber eine durch die Kräfte im lebenden Organismus künstlich hervorgebrachte Säure;

von *Cäsar Bertagnini* *).

Schon vor einigen Jahren war gezeigt worden, dafs die Benzoësäure innerlich genommen sich in Hippursäure verwandelt, und dafs sie als letztere Säure durch die Nieren ausgeschieden wird. Man wufste nicht, in was eigentlich diese Umwandlung bestand, bis die Entdeckung der Constitution der Hippursäure zeigte, dafs die Benzoësäure unter dem Einflufs der im Thierkörper wirkenden Kräfte sich einfach mit dem Glycocoll paart, welches sie auf ihrem Wege antrifft.

---

*) Gazzetta medica italiana — Toscana — Tom. I, Ser. II, No. 10, 11. Vom Verfasser mitgetheilt.

Die Hippursäure stand als ein vereinzelter Fall da, bis die schönen Untersuchungen von Strecker über die Galle zeigten, dafs auch die Cholsäure durch die Paarung einer stickstofffreien Säure mit Glycocoll entsteht, und somit eine ähnliche Constitution wie die Hippursäure hat.

Die Hervorbringung dieser beiden Säuren durch den Organismus liefs die Möglichkeit vermuthen, dafs auch andere ähnliche Substanzen hervorgebracht werden können, und um die Art und die Umstände ihrer Hervorbringung kennen zu lernen, unternahm ich eine Reihe von Untersuchungen über die Veränderungen, welche die stabileren und hinlänglich starken organischen Säuren erleiden, wenn sie den im Thierkörper wirkenden chemischen Einflüssen ausgesetzt werden.

Um mit so gröfserer Wahrscheinlichkeit schon bei dem ersten Versuche erfolgreiche Resultate zu erlangen, begann ich mit einer der Benzoësäure analogen Säure, nämlich mit der Nitrobenzoësäure.

Die Nitrobenzoësäure — durch Kochen der Benzoësäure mit Salpetersäure bereitet und durch wiederholte Krystallisation gereinigt — brachte einem kleinen Hunde, in der Dosis von einem halben Gramm gegeben, keinerlei Nachtheil. Ich nahm nun selbst die Säure erst in kleineren Dosen, dann in stärkeren, und, da ich keinen schädlichen Einflufs wahrnahm, kam ich zuletzt dahin, während mehrerer Tage hintereinander 6 Gramme täglich zu nehmen. Im Lauf der Versuche, deren Resultate ich hier mittheilen will, habe ich etwa 80 Gramme Nitrobenzoësäure innerlich genommen, ohne den geringsten Nachtheil für meine Gesundheit.

Der einige Zeit nach dem Einnehmen gelassene Urin war stark sauer; bei gelinder Wärme eingedampft und mit Salzsäure gemischt gab er keine Ausscheidung einer krystallisirten organischen Substanz, auch nicht, wenn er für sich stehen blieb. Wenn aber der eingedampfte Urin nach Zusatz von Salzsäure

mit Aether geschüttelt und etwas Weingeist zugesetzt wird, um die Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten zu beschleunigen, so erhält man eine stark braun gefärbte ätherische Lösung, die bei dem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur eine braune, in kleinen Warzen krystallisirte Substanz abscheidet; die Flüssigkeit, aus welcher sich diese abgesetzt hat, giebt bei weiterer Concentration eine krystallinische, aus Chlornatrium und Harnstoff bestehende Masse.

Die zuerst abgeschiednen Krystalle verlieren den gröfsten Theil der anhängenden Mutterlauge bei dem Abtropfenlassen auf einem Trichter und Auspressen zwischen Leinwand; zum Trocknen auf einen Ziegelstein gelegt, werden sie fast weifs und zu einem leichten krystallinischen Pulver. Löst man die so erhaltene Substanz in wenig siedendem Wasser, so bilden sich bei dem Abkühlen der Lösung zusammengewachsene Nadeln, welche schwach bräunlich und stark sauer reagirend sind. Diese Krystalle sind eine neue Säure, die aus der innerlich genommenen Nitrobenzoësäure entstand.

Die neue Säure läfst sich nicht durch wiederholte Krystallisation rein erhalten, sondern zu diesem Zweck mufs man sie 4 bis 5 Minuten lang mit überschüssiger Kalkmilch kochen, welche die Beimischungen wegnimmt, die allen anderen Reinigungsmitteln widerstehen. Die Lösung des so erhaltenen Kalksalzes zersetzt man mittelst Salzsäure, und die organische Säure, welche sich nach 12 Stunden vollständig absetzt, krystallisirt man aus Wasser um.

So erhält man eine Substanz, welche man als rein betrachten kann. Bei dem Erhitzen auf 100 und selbst auf 140° erleidet sie keinen Gewichtsverlust. Mit Kupferoxyd verbrannt ergab sie folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Angewandte Substanz	0,439	0,3435	0,3655	0,350	0,337
Gebildetes Wasser	0,1425	0,1125	0,118	0,116	0,106
Gebildete Kohlensäure	0,7805	0,6075	0,646	0,624	0,592

I. 0,589 Grm. Substanz gaben 55 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 23° und 0^m,760 Barometerstand.

II. 0,2825 Grm. Substanz gaben 32 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 23° und 0^m,765 Barometerstand.

Die daraus folgende procentische Zusammensetzung stimmt überein mit der durch die Formel $C_{18}\ H_8\ N_2\ O_{10}$ ausgedrückten :

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	48,21	48,48	48,22	48,19	48,54	47,90
Wasserstoff	3,57	3,60	3,63	3,58	3,67	3,49
Stickstoff	12,50	12,72	12,83	12,77	12,77	12,77
Sauerstoff	35,72	35,20	35,32	35,46	35,02	35,84
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Formel aber ist die des Products, welches durch Paarung der Nitrobenzoësäure mit Glycocoll entsteht, wie aus der Gleichung $C_{18}\ H_8\ N_2\ O_{10} = C_{14}\ H_5\ NO_8 + C_4\ H_5\ NO_4 - 2\,HO$ hervorgeht, so dafs man aus diesen Analysen schliefsen könnte, dafs die neue Säure aus der Nitrobenzoësäure durch eine ähnliche Umwandlung entstehe, wie die ist, welche die Benzoësäure in dem Organismus bei dem Uebergang in Hippursäure erleidet.

Bevor übrigens dieser Schlufs gezogen werden konnte, war nöthig, experimentell zu beweisen, dafs die Molecularconstitution der neuen Säure wirklich die ist, welche ihre Zusammensetzung und die Art ihrer Bildung vermuthen lassen.

Es war zu erwarten, dafs die neue Säure, wenn sie eine der Hippursäure analoge gepaarte Säure ist, sich unter denjenigen Umständen in ihre Bestandtheile spaltet, welche die

Zersetzung der Hippursäure bewirken. Ich stellte defshalb folgenden Versuch an. Ich mischte 2 Grm. der neuen Säure mit etwa 10 Grm. rauchender Salzsäure und erwärmte die Mischung. Die alsbald sich bildende Lösung blieb farblos; nach 8 bis 10 Minuten lange fortgesetztem Sieden hatte noch keine Zersetzung stattgefunden, da bei dem Erkalten die Säure unverändert auskrystallisirte. Wird aber das Sieden etwa eine Stunde lang fortgesetzt, so verliert die Lösung ihre Durchsichtigkeit durch die Bildung unzähliger Oeltröpfchen, welche zu Boden sinken und stets zunehmen.

In diesem Zeitpunkt erhält man bei dem Erkalten einen krystallinischen Brei, welcher ganz und gar nicht mehr das Ansehen der angewendeten Säure hat. Um sicher zu seyn, dafs die Zersetzung vollendet ist, läfst man zweckmäfsig noch eine Stunde hindurch sieden.

Wenn die saure Flüssigkeit vollkommen abgekühlt ist, füllt sie sich mit sehr kleinen weifsen Nadeln, die ich auf einem mit Amianth verstopften Trichter sammelte, abtropfen liefs und mit kaltem Wasser wusch. Die so erhaltene Substanz krystallisirte nach dem Auflösen in siedendem Wasser bei dem Abkühlen in zarten weifsen, um einen gemeinschaftlichen Mittelpunkt gruppirten Nadeln, die anfangs sauer, dann bitter schmeckten und ohne Zersetzung flüchtig waren. Ihre Analyse ergab mir folgende Zahlen.

0,298 Grm. Substanz gaben 0,084 Wasser und 0,5485 Kohlensäure.

0,322 Grm. Substanz gaben 24,5 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 23° und $0^{m},764$ Barometerstand.

Hiernach ist die Substanz Nitrobenzoësäure, wie die Vergleichung der gefundenen Zusammensetzung mit der berechneten zeigt :

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	50,29	50,19
Wasserstoff	2,99	3,13
Stickstoff	8,37	8,61
Sauerstoff	38,35	38,07
	100,00	100,00.

Die von der Nitrobenzoësäure getrennte Flüssigkeit wurde im Wasserbade abgedampft. Bei zunehmender Concentration schied sich eine neue Quantität Säure in Form von Oeltröpfchen ab. Nach Trennung von derselben und Fortsetzung des Eindampfens bis zur Trockne wurde ein krystallinischer Rückstand erhalten, welcher in Wasser aufgelöst und mit Ammoniak neutralisirt 3 bis 4 Stunden lang mit Bleioxydhydrat gekocht wurde, um ihn von Chlorammonium zu befreien. Nach dem Filtriren der Lösung, Abscheiden des aufgelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen auf ein kleines Volum wurde eine Flüssigkeit erhalten, welcher wasserfreier Weingeist allmälig zugesetzt wurde, bis eine Trübung entstand. Nach nicht langer Zeit bildeten sich lange dünne Nadeln von dem Ansehen des Glycocolls, als welches sie sich auch bei der Analyse erwiesen.

0,1045 Grm. Substanz gaben 0,062 Wasser und 0,1215 Kohlensäure.

0,118 Grm. Substanz gaben 19,6 Cubikcentimer feuchtes Stickgas bei 22°,5 und 0^m,763 Barometerstand.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	32,00	31,70
Wasserstoff	6,66	6,58
Stickstoff	18,66	18,80
Sauerstoff	42,68	42,92
	100,00	100,00.

Der beschriebene Versuch zeigt, dafs die aus der Nitrobenzoësäure in dem Organismus entstandene Säure sich unter

dem Einflufs der Salzsäure in Nitrobenzoësäure und Glycocoll spaltet. Man kann schliefsen, dafs sie direct aus der Nitrobenzoësäure entsteht und zwar auf dieselbe Weise, wie die Benzoësäure in dem Organismus zu Hippursäure umgewandelt wird. Aus ihrer Zusammensetzung und ihrer Bildungsweise ergiebt sich, dafs sie zu betrachten sey als Hippursäure, in welcher 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent NO_4 ersetzt ist, und dafs sie somit als *Nitrohippursäure* zu bezeichnen ist.

Von dieser Betrachtung geleitet, suchte ich diese Säure künstlich darzustellen. Die Hippursäure löst sich in rauchender Salpetersäure ohne Zersetzung und krystallisirt, selbst nach mehrstündiger Behandlung mit der Salpetersäure, unverändert, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Wenn man aber die Hippursäure in einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auflöst, verwandelt sie sich bald in einen andern Körper, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich dann nicht mehr Hippursäurekrystalle ab. Erst nach einigen Stunden erscheinen glänzende zusammengewachsene Nadeln, welche denen vollkommen ähnlich sind, die durch die aus dem Urin erhaltene Säure gebildet werden. Die so erhaltene Substanz verliert bei 100° Nichts an Gewicht; bei der Elementaranalyse ergab sie folgende Resultate :

	I.	II.	III.
Angewandte Substanz	0,362	0,3375	0,348
Gebildetes Wasser	0,125	0,116	0,112
Gebildete Kohlensäure	0,643	0,632	0,6165.

0,347 Grm. Substanz gaben 36 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 9° und 0^{m},754 Barometerstand.

Die hieraus folgende procentische Zusammensetzung stimmt überein mit derjenigen, welche die Formel und der Versuch für die Nitrohippursäure ergaben :

	berechnet	gefunden I.	II.	III.
Kohlenstoff	48,21	48,43	48,20	48,31
Wasserstoff	3,57	3,80	3,60	3,57
Stickstoff	12,50	12,42	12,42	12,42
Sauerstoff	35,72	35,35	35,78	35,70
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Um die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der auf beiderlei Art erhaltenen Säure zu bestätigen, habe ich das Silbersalz der natürlichen (auf den Genufs von Nitrobenzoë-säure im Urin erhaltenen) und der künstlichen (aus Hippursäure durch Salpeterschwefelsäure dargestellten) Säure bereitet. Mit jeder dieser Arten von Säure erhält man ein wasserfreies Salz. Es ergab das Salz der natürlichen Säure :

	I.	II.	
Angewandte Substanz	0,322	0,3665	0,4325
Gebildetes Wasser	0,063	0,0755	—
Gebildete Kohlensäure	0,3855	0,432	—
Silber	—	—	0,1415.

0,442 Grm. gaben 34,9 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 26° und 0m,765 Barometerstand.

Das Salz der künstlichen Säure ergab :

	III.	IV.	
Angewandte Substanz	0,2655	0,500	0,6905
Gebildetes Wasser	0,0575	0,100	—
Gebildete Kohlensäure	0,3165	0,592	—
Silber	—	—	0,2265.

0,356 Grm. gaben 26,9 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 10°,5 und 0m,763 Barometerstand.

	berechnet	gefunden I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	32,62	32,64	32,14	32,50	32,28
Wasserstoff	2,11	2,17	2,28	2,40	2,22
Stickstoff	8,45	8,80	8,80	8,67	8,67
Silber	32,62	32,71	32,71	32,80	32,80
Sauerstoff	24,20	23,68	24,07	23,63	24,03
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diese Versuche setzen aufser Zweifel, dafs die auf beiderlei Art erhaltene Säure dieselbe Zusammensetzung und Formel habe. Doch liefse sich hieraus noch nicht auf die absolute chemische Identität der beiden Arten von Säure schliefsen; sie könnten isomer seyn, und bei gleicher Zusammensetzung und gleicher empirischer Formel eine verschiedene Molecularconstitution besitzen.

Um diese Frage zu entscheiden, hatte ich nur mit der mittelst Salpeterschwefelsäure erhaltenen Säure den Versuch zu wiederholen, welcher zur Ermittlung der Constitution der im Organismus gebildeten Nitrohippursäure angestellt worden war. Ich liefs wiederum 2 Gramm der ersteren Säure während 2 Stunden mit Salzsäure sieden, und beobachtete dabei ganz dieselben Erscheinungen, welche bei dem ersten Versuche sich zeigten. Indem ich die Producte der Zersetzung ganz in der oben angegebenen Weise trennte und reinigte, erhielt ich eine Säure von allen Eigenschaften der Nitrobenzoësäure, und eine Substanz mit allen Kennzeichen des Glycocolls. Von der Identität der so erhaltenen Säure mit der Nitrobenzoësäure überzeugte ich mich noch durch die Elementaranalyse.

0,2945 Grm. Substanz gaben 0,0825 Wasser und 0,5445 Kohlensäure.

0,189 Grm. Substanz gaben 14,3 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 23° und $0^{m},7625$ Barometerstand.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	50,29	50,41
Wasserstoff	2,99	3,10
Stickstoff	8,37	8,65
Sauerstoff	38,35	37,84
	100,00	100,00.

Also bewirkt eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure die Substitution von NO_4 an die Stelle von 1 Aequivalent Wasserstoff in der Hippursäure, unter Hervorbringung einer Säure, welche nach Zusammensetzung, Molecularconstitution und Eigenschaften mit derjenigen identisch ist, die sich in dem Organismus nach dem Einnehmen von Nitrobenzoësäure bildet.

Die künstliche Darstellung der neuen Säure hat mir die Untersuchung derselben erleichtert, indem ich sie nun in gröfseren Quantitäten aus Hippursäure erhalten konnte. Zu ihrer Bereitung löst man am besten 1 Theil Hippursäure in der Kälte in 4 Theilen rauchender Salpetersäure, und setzt dann nach und nach, unter Vermeidung von Erwärmung, ein der angewendeten Salpetersäure gleiches Volum Schwefelsäure zu. Bei diesem Verfahren ist keine Einwirkung sichtbar; nach zwei Stunden ist die Umwandlung vollendet. Man verdünnt dann die Flüssigkeit, gleichfalls unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, mit dem dreifachen Volum Wasser, und läfst sie 12 Stunden lang ruhig stehen; nach dieser Zeit hat sich die Säure (etwa das halbe Gewicht der angewandten Hippursäure) in schönen Nadeln ausgeschieden. Viel Säure bleibt in der Flüssigkeit gelöst, und scheidet sich ab, wenn man die letztere mit kohlensaurem Natron versetzt, bis Trübung eintritt, und dann einige Zeit sich selbst überläfst.

Die so erhaltene Säure ist gewöhnlich gelb gefärbt; durch Waschen mit etwas kaltem Wasser wird sie von der verunreinigenden Substanz befreit. Um jede Spur von anhängender

saurer Mutterlauge zu entfernen, kann man sie in Kalksalz verwandeln und aus der lauwarmen Lösung mittelst Salzsäure fällen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, hat sie folgende Eigenschaften. Sie enthält kein Krystallwasser und zeigt bei 150° weder Gewichtsverlust noch Zersetzung. Sie enthält 1 Aequivalent Wasser, welches durch Metalloxyde vertreten werden kann, und ihre Formel kann durch HO + $C_{18}\ H_7\ N_2\ O_9$ dargestellt werden. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, doch etwas mehr als Hippursäure; 1 Theil Säure braucht etwa 271 Theile Wasser von 23° zur Lösung. Sie löst sich leicht in siedendem Wasser; die heifse und concentrirte Lösung wird bei dem Abkühlen milchig, unter Abscheidung öliger Tröpfchen, welche zu Boden fallen und später krystallisiren. Eine Spur von Verunreinigung reicht hin, die Säure in kaltem Wasser löslicher zu machen, und das Krystallisiren derselben zu erschweren. Wie die Harnsäure und die Hippursäure, löst sie sich reichlicher in Wasser, welches gewöhnliches phosphorsaures Natron enthält, zu sauer reagirender Flüssigkeit. Die Nitrohippursäure löst sich leicht in Weingeist, auch in kaltem, und krystallisirt bei dem Verdunsten der Lösung in sehr dünnen seideglänzenden Nadeln; sie löst sich ziemlich leicht in Aether. Sie löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung; bei vorsichtigem Erwärmen nimmt die Lösung schnell eine röthliche Färbung an, bedingt durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrobenzoësäure, welche unter diesen Umständen sich bildet und welche auskrystallisirt, wenn die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt wird; bei steigender Erwärmung wird die Lösung braun und etwas Nitrobenzoësäure verflüchtigt sich.

Bei Erwärmen der Nitrohippursäure mit concentrirtem Aetzkali tritt gelblich braune Färbung und Entwicklung von Ammoniak ein; bei steigender Erhitzung entwickelt sich Wasserstoffgas, und es zeigt sich purpurrothe Färbung.

Diese Erscheinung rührt offenbar von dem Glycocoll in der Säure her.

Die krystallisirte Säure, in einem Oelbade auf 150 bis 160° erwärmt, schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit, bei deren Erkalten sich einzelne krystallinische Punkte zeigen, von welchen aus das Krystallisiren rasch durch die ganze Masse sich verbreitet. — Bei Erwärmung über 160° färbt sich die geschmolzene Säure röthlich, und erstarrt dann nicht mehr bei dem Erkalten; doch bilden sich nach dem Auflösen dieser Masse in siedendem Wasser Krystalle, welche unveränderte Säure zu seyn scheinen. — Bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein; wird die Temperatur langsam gesteigert, so entwickeln sich stechend riechende, zum Husten reizende, sich krystallinisch verdichtende Dämpfe von Nitrobenzoësäure; bei rascher Erhitzung ist zugleich ein aromatischer, an den des Zimmtöls erinnernder Geruch bemerkbar.

Bei der Destillation von etwa 1 Grm. Nitrohippursäure mit 4 Grm. Kalk entwickelt sich reichlich Ammoniak und es bildet sich eine röthlige ölartige Substanz, welche schwerer ist als Wasser und den erwähnten Geruch nach Zimmtöl besitzt. Da angegeben ist, dafs die Hippursäure bei der Destillation mit Kalk Benzol giebt, vermuthete ich, dafs die Hippursäure unter denselben Umständen Nitrobenzol gebe. Aber indem ich die ölartige Substanz nach dem Verfahren von Hofmann *) behandelte, liefs sich die so characteristische Färbung des Anilins nicht wahrnehmen.

Wenn man Stickoxydgas in eine Lösung von Nitrohippursäure in concentrirter Salpetersäure leitet, entwickeln sich augenblicklich Gasblasen. Läfst man die Einwirkung während 3 bis 4 Stunden in der Kälte andauern und erwärmt dann die Flüssigkeit ein wenig, so wird die Gasentwicklung stärker und hört dann auf. Neutralisirt man die Säure mit Ammoniak und

*) Diese Annalen LV, 200. D. R.

concentrirt die Lösung, so erhält man eine Flüssigkeit, welche schwefelsaures Kupferoxyd reichlich fällt. Durch Zersetzung des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhielt ich eine kleine Menge einer krystallisirbaren Säure, welche mir von der Nitrohippursäure verschieden zu seyn schien. Ich habe noch nicht Zeit gehabt, diese Einwirkung genauer zu untersuchen, bei welcher sich ein Körper bilden könnte, der durch Paarung der Salpetersäure mit der von Strecker *) vor kurzem entdeckten Säure $C_{18}\ H_8\ O_8$ entstände.

Ich will die Untersuchung der Nitrohippursäure mit einigen Worten über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs und mit der Beschreibung der wichtigsten nitrohippursauren Salze schliefsen.

Die wässerige Lösung der Nitrohippursäure wird durch Schwefelwasserstoffgas nicht verändert, aber bei Gegenwart eines Ueberschusses von Ammoniak zeigt sich bald Einwirkung, die Lösung färbt sich rothgelb und bei der Neutralisation mit Schwefelsäure scheidet sich eine grofse Menge Schwefel ab. Es ist wahrscheinlich, dafs sich in diesem Falle eine Säure von derselben Constitution wie die Nitrohippursäure bildet, hervorgebracht durch Paarung von Zinin's Benzaminsäure mit Glycocoll. Indefs konnte ich noch keinen weiteren Versuch in dieser Beziehung anstellen.

Nitrohippursaure Salze.

Die Nitrohippursäure bildet mit den Basen scharf bestimmte Salze, welche im Allgemeinen leicht krystallisiren. Die von mir untersuchten Salze sind alle löslich in Wasser, und fast alle löslich in Weingeist. Alle zeigen eine grofse Neigung, in kleinen Nadeln zu krystallisiren, welche um einen gemein-

---

*) Diese Annalen LXVIII, 54. D. R.

schaftlichen Mittelpunkt geordnet sind. Die nitrohippursauren Alkalien zersetzen sich bei dem Erhitzen rasch unter Feuererscheinung; es entwickeln sich zugleich aromatische Dämpfe von demselben Geruch, welchen die bei der Destillation der Nitrohippursäure mit Kalk erhaltene ölartige Substanz zeigt. Die nitrohippursauren Metalloxyde entwickeln bei dem Erhitzen eine grofse Menge der erwähnten ölartigen Substanz.

Nitrohippursaures Kali. — Dieses Salz wird erhalten durch Lösen von kohlensaurem Kali in der concentrirten und heifsen Lösung der Säure, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt, Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbad und Behandeln des Rückstands mit Weingeist, wo sich das nitrohippursaure Kali auflöst. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung bilden sich Krusten von krystallinischen Warzen; sie werden in starkem und siedendem Weingeist gelöst, und bei dem Abkühlen scheidet sich das Salz in Krystallen ab. Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, auch in wässerigem Weingeist, aber nur wenig in starkem Weingeist. Es reagirt alkalisch.

Nitrohippursaures Natron. — Es wird in entsprechender Weise wie das vorhergehende Salz dargestellt. Es ist weniger löslich in Weingeist, als dieses, sehr löslich in Wasser, und scheidet sich aus der wässerigen Lösung in krystallinischen Krusten ab. Ist es etwas gefärbt, so läfst sich die färbende Substanz durch Waschen mit kaltem starkem Weingeist entfernen. Aus einer kochenden weingeistigen Lösung krystallisirt es in schönen, zusammengewachsenen Nadeln. Es reagirt gleichfalls alkalisch.

Nitrohippursaures Ammoniak. — Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure wird bei dem Concentriren schnell sauer, sowohl bei Abdampfen in der Wärme als bei freiwilligem Verdunsten. Es bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher in Wasser und in Weingeist leicht löslich ist.

Nitrohippursaurer Kalk. — Er wird leicht dargestellt durch Zusatz von Kalkmilch zu einer heifsen Lösung von Nitrohippursäure, Sieden während einiger Augenblicke, Filtriren der noch heifsen Flüssigkeit, und Entfernen des überschüssigen Kalks durch einen Strom von Kohlensäure. Bei dem Erkalten der Lösung bilden sich weifse Nadeln. Das Salz löst sich leicht in heifsem Wasser, wenig in solchem von gewöhnlicher Temperatur, wenig auch nur in Weingeist. Seine Lösung reagirt neutral. Der krystallisirte nitrohippursaure Kalk hat die Zusammensetzung CaO, C_{18} H_7 N_2 O_9 + 3 HO, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht. 0,669 des Salzes verloren bei dem Trocknen bei 100 bis 110° 0,070 Wasser = 10,46 pC.; nach der Formel berechnen sich 10,00. 0,454 Salz gaben bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure 0,127 schwefelsauren Kalk = 11,51 pC. Kalk; nach der Formel berechnen sich 11,52.

Nitrohippursaurer Baryt. — Nach Neutralisiren einer Lösung der Säure mit Barytwasser, und Niederschlagen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, erhält man bei dem Abkühlen der Flüssigkeit zusammengewachsene, dem Kalksalz ähnliche Nadeln.

Nitrohippursaure Magnesia. — Durch Auflösen der gewöhnlichen Magnesia in einer concentrirten heifsen Lösung der Säure und Abkühlenlassen der Flüssigkeit erhält man weifse Kryställchen dieses Salzes. In Weingeist löst sich dieses Salz leicht, und aus dieser Lösung krystallisirt es leichter als aus der wässerigen.

Nitrohippursaures Eisenoxyd. — Die löslichen nitrohippursauren Salze gaben mit Eisenchlorid einen flockigen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst, welchen ich aber nicht krystallisirt erhalten konnte.

Nitrohippursaures Kupferoxyd. — Man erhält es leicht durch doppelte Zersetzung, indem man nitrohippursaures Kali

oder Natron mit schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt. Sind die Lösungen concentrirt, so bildet sich sogleich ein reichlicher hellblauer Niederschlag; sind sie hingegen verdünnt, so gesteht nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse von nitrohippursaurem Kupferoxyd. Dieses Salz wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist vollkommen rein erhalten. Die weingeistige Lösung ist kaum grünlich gefärbt, und das Salz scheidet sich aus ihr in sehr zarten Nadeln ab, welche nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur eine leichte Masse von seideartigem Ansehen und blafsblauer Farbe bilden. Das wasserfreie Salz hat die Formel CuO, C_{18} H_7 N_2 O_9; 0,254 getrocknetes Salz hinterliefsen bei dem Verbrennen an der Luft 0,0395 Kupferoxyd = 15,55 pC., die Formel verlangt 15,57. Das aus Weingeist krystallisirte Salz enthält 5 Aequivalente Krystallwasser, welche es zwischen 100 und 110° verliert; 0,3215 solchen Salzes verloren bei dem Trocknen 0,048 = 14,93 pC. Wasser; es berechnen sich 15,01.

Nitrohippursaures Zinkoxyd. — Dieses kann man darstellen durch Zusatz von Chlorzink zu einer lauen und ziemlich concentrirten Lösung des Kalksalzes; nach einiger Zeit erfüllt sich die Flüssigkeit mit nadelförmigen Kryställchen. Das Salz wird rein erhalten durch Umkrystallisiren aus der Lösung in siedendem Wasser. Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet bildet es eine glänzende krystallinische Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es wenig löslich in Wasser und in Weingeist, in der Wärme mehr. Zwischen 100 und 110° verliert es alles Krystallwasser. 0,3585 des Salzes verloren bei dem Trocknen 0,064 Wasser = 17,85 pC., entsprechend 6 Aequivalenten, für welche sich 17,46 pC. berechnen.

Nitrohippursaures Bleioxyd. — Auf Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd zu einer concentrirten und siedenden Lösung von nitrohippursaurem Kalk bildet sich ein schwerer

weifser Niederschlag, welcher fast augenblicklich krystallinisch wird. Wenn statt einer siedenden Lösung des Kalksalzes eine kalte Lösung angewendet wird, so bildet sich auf Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd ein Niederschlag, welcher krystallinisch wird, und von dem ersteren in dem Gehalt an Krystallwasser verschieden ist.

Diese beiden Salze werden durch Trocknen bei 100 bis 110° wasserfrei. Die Formel des wasserfreien nitrohippursauren Bleioxyds ist PbO, C_{18} H_7 N_2 O_9, wie aus folgenden Bestimmungen hervorgeht.

I. 0,552 Grm. Salz gaben 0,123 Wasser und 0,669 Kohlensäure.

II. 0,411 Grm. Salz gaben 0,0905 Wasser und 0,5005 Kohlensäure.

0,637 Grm. Salz hinterliefsen bei dem Verbrennen in einem Porcellanschälchen 0,206 Rückstand, worin 0,116 metallisches Blei.

0,423 Grm. Salz gaben 33,2 Cubikcentimeter feuchtes Stickgas bei 21°,4 und 0^m,759 Barometerstand.

In Procenten hat man hiernach :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	33,06	33,04	33,20
Wasserstoff	2,14	2,47	2,44
Stickstoff	8,57	8,91	8,91
Blei	31,72	31,31	31,31
Sauerstoff	24,51	24,27	24,14
	100,00	100,00	100,00.

Das Salz, welches sich bei Siedehitze bildet, scheint wasserfrei zu seyn und dann mit grofser Begierde Wasser aufzunehmen; 1,121 Salz verloren bei dem Trocknen 0,0265

oder 2,28 pC., was für 1 Aequivalent Wasser zu wenig ist, weil dieses einen Verlust von 2,75 pC. verlangt.

Das in der Kälte gebildete Salz enthält 5 Aequivalente Krystallisationswasser. 1,381 verloren bei dem Trocknen 0,170 Wasser oder 12,30 pC.; die Rechnung verlangt 12,10.

In der Mutterlauge, aus welcher sich das in der Hitze gefällte Salz abgesetzt hat, bilden sich nach einiger Zeit lange glänzende Nadeln, welche ich nicht näher untersucht habe; wahrscheinlich bestehen sie aus dem oben beschriebenen Salz mit 5 Aequivalenten Krystallwasser.

Bei dem Erhitzen des nitrohippursauren Bleioxyds entwickelt sich eine Menge der ölartigen Substanz, welche aus allen nitrohippursauren Salzen durch Hitze gebildet wird.

Nitrohippursaures Silberoxyd. — Man erhält es durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu der Lösung des Kalksalzes. Wenn die Lösungen verdünnt sind, scheidet sich das Silberoxydsalz nicht sogleich aus, sondern allmälig und in Krystallen. Sind die Lösungen concentrirt, so bildet sich ein käsiger Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird. Das Salz, auf welche beider Arten es erhalten seyn mag, verliert bei dem Erwärmen kein Wasser. Im feuchten Zustande wird es an dem Licht schnell zersetzt. Im trocknen Zustande bildet es eine leichte, aus dünnen Nadeln zusammengesetzte Masse, auf welche das Licht nur wenig Wirkung ausübt. Es ist sehr löslich in siedendem Wasser, und scheidet sich aus dieser Lösung wie die andern nitrohippursauren Salze in zusammengewachsenen Nadeln aus. Es ist auch ziemlich löslich in kaltem Wasser und in Weingeist. Seine Formel ist AgO, $C_{18}H_7N_2O_9$, wie die Analysen darthun, welche oben (S. 107) zum Beweis der Identität der natürlichen und der künstlichen Säure angeführt wurden.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen geht hervor :

1) Die Nitrobenzoësäure verhält sich innerlich genommen wie die Benzoësäure, und bringt durch Paarung mit Glycocoll eine neue Säure, die Nitrohippursäure, hervor.

2) Diese nämliche Säure kann man künstlich darstellen durch Behandlung der Hippursäure mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure.

3) Die Nitrohippursäure — die natürliche wie die künstliche — spaltet sich unter dem Einflufs der Salzsäure in Nitrobenzoësäure und Glycocoll, wie es die Hippursäure unter denselben Umständen thut. Hieraus kann man schliefsen, dafs diese beiden Säuren eine analoge Molecularconstitution und einen gemeinsamen Ursprung haben.

Analyse der Asche von Handkäse und von Schweizerkäse;

von *C. Johnson.*

A) *Handkäse.*

Derselbe war gewöhnlicher Handkäse, in der Gegend von Giefsen gemacht. Er besafs alkalische Reaction.

1,470 desselben verloren bei 100° 0,684 = 46,35 pC.

0,520 gaben mit Natronkalk verbrannt 0,574 Platinsalmiak, entsprechend 6,92 pC. Stickstoff. Hieraus ergiebt sich der Stickstoffgehalt des bei 100° getrockneten Käses zu 12,86 pC.

Die Einäscherung des in einer Porcellanschale vorher verkohlten Käses geschah in der Muffel.

5,690 des bei 100° getrockneten Käses gaben 0,7485 Asche = 13,15 pC.

Die qualitative Analyse ergab die gewöhnlichen Aschenbestandtheile mit Ausnahme von Magnesia, welche gänzlich fehlte.

1,919 Asche enthielten 0,009 Sand und Kohle = 0,46 pC. Die im Folgenden angegebenen Mengen Asche sind durch Abzug der darin enthaltenen Menge Sand und Kohle auf reine Asche reducirt.

1,910 reine Asche gaben 0,005 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,087 kohlensauren Kalk, 0,0007 Kieselsäure.

1,030 reine Asche gaben 0,220 pyrophosphors. Magnesia.

0,430 reine Asche gaben 0,769 Chlorsilber.

1,480 reine Asche gaben 1,390 Chlor-Alkalimetalle und 0,372 Kaliumplatinchlorid.

Es ist hiernach die Zusammensetzung der von Sand und Kohle freien Asche.

	unmittelbar gefunden	auf 100 reducirt	nach Abzug von NaCl *)
NaCl	72,47	71,74	—
NaO	7,33	7,25	25,68
KO	4,85	4,80	17,01
CaO	2,55	2,52	8,92
Fe_2O_3	0,11	0,11	0,40
PO_5	13,68	13,55	47,88
SiO_3	0,03	0,03	0,11
	101,02	100,00	100,00.

*) Die grofse Menge von Natron, welche die Berechnung noch nach Abzug des Chlornatriums für die Asche ergiebt, rührt wahrscheinlich davon her, dafs die in dem aus der sauren Milch gefällten Käse enthaltenen sauren phosphorsauren Salze das Kochsalz bei dem s. g. Reifen des Käses nach vorhergegangener Ammoniakbildung zerlegen, so dafs sich phosphorsaures Natron-Ammoniak und Salmiak bildet; die Zersetzung kann natürlich auch während der Einäscherung vor sich gegangen seyn, was eine nähere Untersuchung herausstellen mufs. (Aus letzterem Grunde fehlt offenbar aller Schwefel in der Asche.) Die Milch enthält bekanntlich aufser Kochsalz keine, oder nur Spuren von Natriumverbindungen. D. R.

B) *Schweizerkäse.*

4,475 verloren bei 100° 2,013 = 44,70 pC.

0,524 gaben 0,312 Platinsalmiak, entsprechend 4,40 pC. Stickstoff. Hieraus ergiebt sich der Stickstoffgehalt des bei 100° getrockneten Käses = 8,0 pC.

Die Einäscherung geschah wie bei dem Handkäse.

9,135 des bei 100° getrockneten Käses gaben 1,038 Asche, entsprechend 11,36 pC.

1,261 Asche enthielten 0,004 Sand und Kohle = 0,31 pC. In dem Folgenden sind gleichfalls die angegebenen Mengen Asche durch Abzug der darin enthaltenen Menge Sand und Kohle auf reine Asche reducirt.

1,257 reine Asche gaben 0,005 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,400 kohlensauren Kalk, 0,028 pyrophosphorsaure Magnesia, 0,001 Kieselsäure.

0,990 reine Asche gaben 0,294 pyrophosphorsaure Magnesia.

0,808 reine Asche gaben 1,094 Chlorsilber.

1,414 reine Asche gaben 0,933 Chlor-Alkalimetalle, worin 0,0523 Chlorkalium.

Es ist hiernach die Zusammensetzung der von Sand und Kohle freien Asche:

	unmittelbar gefunden	auf 100 reducirt	nach Abzug von NaCl
NaCl	55,37	54,92	—
NaO	3,67	3,64	8,07
KO	2,46	2,44	5,41
CaO	17,82	17,68	39,22
MgO	0,81	0,80	1,77
Fe_2O_3	0,17	0,16	0,35
PO_5	20,45	20,28	45,00
SiO_3	0,08	0,08	0,18
	100,83	100,00	100,00.

Vorkommen von krystallisirtem Chromoxyd in Oefen, welche zur Bereitung von chroms. Kali dienen; von *W. P. Blake* *).

Krystalle von Chromoxyd wurden in kleiner Menge durch Wöhler erhalten, bei dem Durchleiten des Dampfs von Chlorchromsäure durch eine rothglühende Röhre.

Die von mir untersuchten Krystalle waren aus einem Ofen erhalten, welcher lange behufs der Darstellung von chroms. Kali aus Chromeisenstein im Gange gewesen war. Als zum Zweck einer Ausbesserung ein Theil des Ofens abgebrochen wurde, fand ich die Risse und Spalten zwischen den Backsteinen mit kleinen aber ausnehmend glänzenden Krystallen besetzt. Dieselben hatten das Ansehen von Eisenglanzkrystallen, aber eine Löthrohruntersuchung und qualitative Analyse zeigten, dafs sie aus Chromoxyd bestanden.

Die Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, und sind flache 6- oder 12seitige Tafeln oder Blättchen; ihre Breite ist höchstens $1\frac{1}{2}$ Linien, selten über 1 Linie, meistens viel geringer. Manchmal sind die Krystalle zu Rosetten von grofser Schönheit gruppirt. Die Combination, welche die Krystalle zeigen, ist nach Naumann's Bezeichnungsweise $0R \,.\, R \,.\, -\frac{1}{2}R \,.\, \infty P2$. Mit dem Reflexionsgoniometer wurde gefunden $0R : R = 121^\circ\,55'$, $0R : -\frac{1}{2}R = 141^\circ\,38'$, $R : -\frac{1}{2}R = 96^\circ\,45'$; aus der ersteren Messung, welche wegen der sehr geringen Breite der Flächen $-\frac{1}{2}R$ die genaueste ist, berechnet sich $0R : -\frac{1}{2}R = 141^\circ\,15'$, $R : -\frac{1}{2}R = 96^\circ\,50'$, $R : R = 85^\circ\,22'$, und die Länge der Hauptaxe $= 1{,}39045$.

---

*) Silliman's American Journal, 2. series, X, 352.

Die Krystalle besitzen die Härte des Sapphirs, = 9 der Mohs'schen Härtescale; sie sind metallglänzend, schwarz, undurchsichtig, aufser in dünnen Blättchen, welche Licht mit grüner Farbe durchlassen. Das Pulver der Krystalle ist dunkelgrün.

Die einzelnen Krystalle fanden sich auf und zwischen den Backsteinen, welche den Boden des Ofens bildeten. Der Ofen war länger als ein Jahr hindurch in Gang gewesen, bei höherer Temperatur als Rothglühhitze. Als Ausbesserung nöthig war, wurde das Feuer entfernt und der Ofen ruhig zehn Tage lang erkalten lassen, und doch waren die Backsteine bei dem Auseinandernehmen zu heifs, als dafs man sie hätte anfassen können.

Die Masse der Backsteine und die Theile, auf welchen das Chromoxyd krystallisirte, waren durchdrungen von löslichem gelbem chroms. Kali, und in den meisten oder allen Stücken war die grüne Farbe von unkrystallisirtem Chromoxyd zu sehen.

Meine häufigen Untersuchungen des im Gange befindlichen Ofens machten mich bekannt mit dem Zustand, in welchem der Inhalt desselben zu verschiedenen Zeiten war, und hiernach erkläre ich die Bildung der Krystalle folgendermafsen.

Wenn der neu erbaute Ofen angeheizt und mit Alkali und Chromeisenstein beschickt ist, so wird eine grofse Menge des gebildeten chroms. Kalis von den porösen Backsteinen aufgesogen; ich bemerkte, dafs es durch drei oder vier Schichten von Backsteinen und Mörtel hindurchdringt.

Wenn der Ofen lange im Gang war, so werden die Backsteine mit chroms. Kali gesättigt, und bis zu einer gewissen Tiefe verglast; der Boden und die Wandungen des Ofens werden mit einer glasigen Rinde überzogen, welche stets zunimmt. Die vom Feuer weiter entfernten Theile sind somit vor Tem-

peraturschwankungen besser geschützt, und vor dem Eindringen weiterer geschmolzner Masse bewahrt.

Das chromsaure Kali wird auf diese Art lange Zeit bei gleichförmiger hoher Temperatur erhalten, und indem sich das Kali daraus allmälig verflüchtigt, verliert die Chromsäure einen Theil ihres Sauerstoffs und wird zu krystallisirendem Chromoxyd.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Luft;

von *Léwy* *).

Seit dem März 1850 habe ich mich beständig mit der Analyse der Luft beschäftigt, die in der Stadt Santa Fé-de-Bogota geschöpft war, und neuerdings bin ich zu merkwürdigen Resultaten gekommen, was den Gehalt der Luft an Kohlensäure betrifft. Ich habe im August und September bis zu 47 Volumen dieser Säure in 10000 Volumen Luft gefunden, während in den Monaten März, April, Mai, Juni und Juli die Quantität in derselben Volumanzahl Luft nie 3 bis 4 überstieg. Ich glaube auf meine Versuche vollkommen vertrauen zu können, da sie alle mit Hülfe der genauesten Methoden angestellt wurden.

Meine Versuche über die Zusammensetzung der Luft, welche ich während meiner Ueberfahrt an der Fläche des atlantischen Oceans schöpfte, haben eine neue und sehr allgemeine Thatsache erkennen lassen, welche sich in allen Analysen aussprach; nämlich die Luft enthält während des Tages mehr

*) Compt. rend. XXXI, 725.

Sauerstoff und mehr Kohlensäure, als während der Nacht. Ich glaube nicht, dafs diese Veränderung in der Zusammensetzung bisher festgestellt worden ist. Alle meine Analysen, ohne Ausnahme, bestätigen dieses Resultat, und ergeben mehr Sauerstoff und mehr Kohlensäure für die Luft vom Tage als für die von der Nacht; der Unterschied tritt deutlicher hervor bei heiterem Himmel als bei schlechtem Wetter. Ich nehme aufs Gerade-wohl hin die Resultate zweier Analysen von Luft, die in weiter Entfernung von dem Festland geschöpft ist.

18. December 1847, 3 Uhr Nachmittags, schönes Wetter; ziemlich starker Ostwind; Temperatur der Luft 24° C.; nördliche Breite 21° 9′, westliche Länge 42° 25′.

4. December 1847, 3 Uhr Morgens, schönes Wetter; ziemlich starker Nordwestwind; Temperatur der Luft 13°; nördliche Breite 47°, westliche Länge 13°.

Zusammensetzung der Luft in Volumen:

	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
18. December, *Tag*	21,05973	78,88637	0,0005390
4. „ *Nacht*	20,96084	79,00660	0,0003336.

Die Differenz ist sehr wohl merklich; da ich die Analysen mittelst des Regnault'schen Eudiometers ausführte, glaube ich $\frac{1}{10000}$ des Volums sicher zu seyn.

Man könnte vielleicht den gröfseren Gehalt an Sauerstoff in der bei Tag geschöpften Luft durch die Annahme erklären, dafs die Sonne durch die Erwärmung der Meeresfläche eine Entwicklung der im Wasser gelösten Luft bedingt, welche Luft reicher an Sauerstoff ist als die atmosphärische. Man würde so begreifen, dafs die Zusammensetzung der mit der Meeresfläche in Berührung befindlichen Luftschicht hierdurch verändert wird.

Verbrennungen durch Bariumsuperoxyd.

Dafs, das Bariumsuperoxyd bei höherer Temperatur Kohlenoxydgas und schwefligsaures Gas verbrennen und sich damit in kohlensauren oder schwefelsauren Baryt verwandeln werde, war vorauszusehen; indessen scheint der Versuch noch nicht gemacht worden zu seyn. Nur vom Wasserstoffgas wird angegeben, dafs sich das Superoxyd darin beim Erhitzen unter Feuererscheinung in Barythydrat verwandele.

Erhitzt man über der grofsen Spirituslampe in einer etwas geräumigen Glaskugel kleine Stücke von Bariumsuperoxyd in einem darüber geleiteten raschen Strom von getrocknetem Kohlenoxydgas, so wird das Superoxyd weifsglühend, indem an seiner Oberfläche zugleich kleine weifse Flammen hervortreten, offenbar herrührend von Sauerstoffgas, das sich in Folge der Verbrennungshitze aus einem momentan noch unverwandelten und dabei halb schmelzenden Theil des Superoxyds frei entwickelt und als Gas das Kohlenoxydgas verbrennt.

Eine ähnliche, aber noch intensivere und glänzendere Verbrennungserscheinung, die sich besonders gut zum Vorlesungsversuch eignet, zeigt das Superoxyd beim Erhitzen in schwefligsaurem Gas.

W.

Verkauf von vanadinhaltigem Eisenstein.

Zu Haverloch am Harz kommt ein auf mehreren Harzer Hütten zur Eisengewinnung dienender Eisenstein (Bohnerz) vor, welcher durch den von Bodemann *) darin entdeckten Gehalt

*) Poggendorff's Annal. LV, 633.

an *Vanadium* merkwürdig ist. Es wird Manchem von Interesse seyn, das Material zur Darstellung eines so seltenen Metalles zu besitzen und zu erfahren, daſs auf Veranlassung der Unterzeichneten dieser Eisenstein von der *Altenau-Lerbacher Eisenhütten-Administration zu Zellerfeld* verkauft wird. Die Kiste von 25 Pfund incl. der Verpackung kostet 8 gGr. (36 Kreuzer), der Centner also nur 1 Rthlr. 8 gGr. oder 2 fl. 21 kr.

Zur Ausziehung des Vanadiums wird das gepulverte Erz mit ¼ seines Gewichtes Salpeter vermischt und etwa ½ Stunde lang einer starken Glühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die Masse zerrieben und mit wenigem Wasser ausgekocht.

Die abfiltrirte Lösung ist gelb und enthält vanadinsaures, chromsaures, phosphorsaures, arseniksaures, kieselsaures und salpetrigsaures Kali und Thonerde.

Sie wird mit Salpetersäure schwach übersättigt und dann durch Ammoniak die Thonerde, verbunden vorzüglich mit Phosphorsäure, gefällt. Auch kann diese Ausscheidung der Thonerde durch Vermischen mit einer heifs gesättigten Salmiaklösung geschehen.

Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Chlorbarium vermischt, wodurch ein Niederschlag von vanadinsaurem, chromsaurem und phosphorsaurem Baryt gefällt wird. Er wird ausgewaschen und noch naſs mit einem nicht zu groſsen Ueberschuſs von verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis er in weiſsen schwefelsauren Baryt verwandelt ist. Die davon abfiltrirte röthlich gelbe Lösung der Säure wird durch Abdampfen concentrirt, mit Ammoniak gesättigt und ein Stück Salmiak hineingestellt. In dem Maaſse wie sie sich damit sättigt, scheidet sich vanadinsaures Ammoniak als ein weiſses oder gelbes Krystallpulver ab, welches nach seiner vollständigen Ausscheidung abfiltrirt und mit Salmiaklösung ausgewaschen wird. Beim allmäligen Erhitzen unter Luftzutritt hinterläſst es schwarzrothe Vanadinsäure, beim

stärkeren Erhitzen zu einem rothen Liquidum schmelzend, welches beim Erkalten sehr krystallinisch erstarrt.

Bei der Reduction dieses Eisensteins im Kohlentiegel mit Borax erhält man einen wohl geflossenen krystallinischen Eisenregulus, der Vanadium, Chrom, Phosphor und Arsenik enthält.

Die Red.

Goldberger'sche Ketten.

„Nach genauer Prüfung der Goldberger'schen galvano-„electrischen Rheumatismuskette und *Vergleichung* derselben mit „mehreren ihr *nachgemachten* Apparaten hat der Gefertigte „gefunden, daſs die Goldberger'sche Kette vermöge ihrer „richtigen, wissenschaftlich basirten Construction jede dem Ge-„fertigten bekannt gewordene Nachahmung derselben in ihrem „*heilsamen Einflusse* auf den menschlichen Organismus bei „*weitem übertrifft* und sich wesentlich *zu ihrem Vortheile* „*unterscheidet.*“

„Wien, den 30. Mai 1840.

„(L. S.) Dr. Carl Sterz,

„K. K. Primararzt des allgemeinen Krankenhauses
„zu Wien, ordentliches Mitglied der Wiener med.
„Facultät und der K. K. Gesellschaft der Aerzte
„in Wien.“

Unter der groſsen Zahl von Zeugnissen, welche von Aerzten für die Wirksamkeit der Goldberger'schen Rheumatismusketten abgelegt worden, wählen wir, weil die amtliche Stellung des Dr. Sterz zu dem Glauben wohlberechtigen könnte, es seyen ihm die Grundgesetze der Electricitätslehre bekannt, vorstehendes zum Gegenstand einiger gutachtlichen Bemerkungen, zu denen wir uns als Herausgeber eines natur-

wissenschaftlichen Journals berechtigt und verpflichtet fühlen. Wir wissen nicht, welche *wissenschaftliche Basis* er in der Construction dieser s. g. Ketten (siehe diese Annalen LXXIII, 376) erkannt hat und worin sie sich von andern nachgemachten *zu ihrem Vortheil* unterscheiden. Alle diese Zeugnisse von Aerzten mufs man als sehr traurige Zeichen der Gewissenlosigkeit, Unwissenheit oder Charlatanerie betrachten. Kein Arzt und kein Naturforscher kennt mit Bestimmtheit etwas über die Wirksamkeit der Electricität in Beziehung auf die Heilung von Krankheiten, noch weifs er anzugeben woran man dieselbe erkennt. Dafs viele Leiden im Verlauf von Monaten von selbst verschwinden, ist allgemein bekannt; die Heilung dem Tragen der Goldberger'schen Ketten zuzuschreiben, verräth von Seiten der Kranken einen kindlichen Glauben und von Seiten der Aerzte mindestens grobe Unwissenheit. Dafs die Schaafe auf der Welt sind um geschoren und die Thoren um getäuscht zu werden, ist seit den ältesten Zeiten behauptet worden, dafs aber das schlaue Kind Israels, das sich durch diese lächerliche Erfindung ein immenses Vermögen und eine colossale Jahresrente erworben hat, so viele Helfer, vielleicht aus Einfalt, unter dem ärzlichen Publikum findet, diefs ist eine grofse Schmach. Nie würde ein englischer oder französischer Arzt von Namen und Stellung zur Verbreitung eines solchen Unsinns seinen Namen leihen.

Die Red.

Ausgegeben den 26. April 1851.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVIII. Bandes zweites Heft.

Ueber einige Salze der Mesaconsäure;

von *L. Pebal.*

Die im Folgenden mitgetheilten Versuche über die Zusammensetzung und Eigenschaften mehrerer Salze der Mesaconsäure habe ich, von Hrn. Prof. Gottlieb dazu aufgefordert, in dessen Laboratorium ausgeführt.

Die zu diesem Zwecke dienende Mesaconsäure war auf die bekannte Weise dargestellt *), und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsen Lösungen, welches wegen der Schwerlöslichkeit derselben in kaltem Wasser mit keinem bedeutenden Verluste verbunden ist, gereinigt.

Durch nicht zu rasche Destillation von 2 Pfd. Citronensäure, und Behandlung der nach Abtrennung der Itaconsäure durch Krystallisiren erhaltenen Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure, wurden durchschnittlich 3 Loth reiner Mesaconsäure gewonnen.

Um mich von der Reinheit des Präparates zu überzeugen, unterwarf ich dasselbe der Analyse.

*) Diese Annalen LXXVII, 265.

I. 0,3277 Grm., bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5505 Grm. Kohlensäure. Der Wasserstoff ging verloren.

II. 0,3925 Grm. gaben 0,6615 Grm. Kohlensäure und 0,105 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zur Zusammensetzung der Mesaconsäure.

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	10	60	46,15	45,80	45,96
Wasserstoff	6	6	4,62	—	4,66
Sauerstoff	8 *)	64	49,23	—	49,38
Mesaconsäurehydrat	1	130	100,00		100,00.

Die Löslichkeit der Mesaconsäure ergab sich aus meinen Versuchen wie folgt :

100 Th. Wasser	lösen bei + 18°	2,7	Th. Mesaconsäure
„ „ „	„ kochend	117,9	„ „
„ „ Weingeist v. 90 pC.	„ bei 17°	30,6	„ „
„ „ „ „ „ „	„ kochend	95,7	„ „

Läfst man eine bei nicht zu hoher Temperatur gesättigte heifse Lösung von Mesaconsäure langsam erkalten (am besten in einem gröfseren Wasserbade), so scheidet sich die Mesaconsäure in sehr feinen seideglänzenden Nadeln aus. Wird dagegen eine weingeistige Lösung derselben gekocht, und im Wasserbade zur Trockne eingedampft, so erhält man sie in gebräunten Schüppchen, welche Bräunung wahrscheinlich von einer oberflächlichen Zersetzung herrührt. Daher können obige Zahlen, abgesehen von möglichen kleinen Beobachtungsfehlern, auch aus diesem Grunde nur als annähernd richtig bezeichnet

---

*) Die Verdoppelung der empirischen Formel : $C_5H_3O_4$ wird im Verlaufe der Abhandlung gerechtfertigt werden.

werden. Bei wässerigen Lösungen von reiner Mesaconsäure habe ich diese Bräunung nicht beobachtet.

Wie bekannt schmilzt die Mesaconsäure bei 208° und sublimirt gleich darauf. Es war nun zu ermitteln ob sie bei der Sublimation Wasser abgiebt. Da diese in einer kleinen Retorte wegen Verstopfung des Halses schlecht von Statten ging, wurde ein mit Mesaconsäure beschicktes kleines Becherglas bis zum Rande durch eine durchlöcherte Pappscheibe gesteckt, mit dieser ein cylindrisches Luftbad, und die Scheibe selbst mit einem umgestürzten gröfseren Becherglase bedeckt. Nach gehöriger Erhitzung des Luftbades sammelte sich die Säure theils am Glase, theils an der Pappscheibe schneeartig an.

0,2303 Grm. dieser überdiefs noch bei 150° getrockneten Substanz gaben verbrannt 0,3835 Grm. Kohlensäure und 0,0968 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Zusammensetzung des Mesaconsäurehydrates :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	10	60	46,15	45,41
Wasserstoff	6	6	4,62	4,65
Sauerstoff	8	64	49,23	49,94
Mesaconsäurehydrat	1	130	100,00	100,00.

Die Differenz im Kohlenstoffgehalte rührt wohl von einer geringen Verunreinigung mit Zersetzungsproducten der Säure her, worauf auch der braune Rückstand im Sublimationsgefäfse hindeutete. Da nun der wasserfreien Mesaconsäure (C_{10} H_4 O_6) ein procentischer Gehalt von 53,57 Kohlenstoff und 3,57 Wasserstoff entsprechen würde, so geht aus diesem Versuche mit Gewifsheit hervor, dafs durch Anwendung einer höheren Temperatur der Mesaconsäure ihr Hydratwasser nicht entzogen werden könne.

Neutrales mesaconsaures Bariumoxyd

erhält man durch Sättigen einer siedenden Lösung von Mesaconsäure mit kohlensaurem Baryt. Wenn die angewandte Säure nicht sehr rein ist, färbt sich die Lösung dabei gelb, welche Farbe sich auch den Krystallen mittheilt, und durch Umkrystallisiren nur sehr unvollständig entfernt werden kann. Durch Kochen mit thierischer Kohle hingegen wird eine vollkommene Entfärbung erzielt. Ueberläfst man die concentrirte Lösung dem freiwilligen Verdampfen, so bilden sich nach einiger Zeit schöne, durchsichtige, und ziemlich leicht in Wasser lösliche Krystalle von der Gröfse einiger Linien, deren Lösung auf Lackmuspapier weder sauer noch alkalisch reagirt. Nach Hrn. Dr. Peters, dessen Güte ich die folgenden krystallographischen Bestimmungen verdanke, gehören dieselben dem monoklinometrischen (hemiorthotypen) Systeme an. P und dessen Abmessungen unbekannt. Neigung der Axe in der Ebene der kürzeren Diagonale.

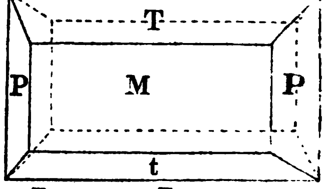
Einfache Gestalten :

(P) ∞ P, (P + ∞) = 68° 30′ (approx.)

$$\left.\begin{matrix}(T) + m \bar{P} \infty, \left(+\frac{\bar{P}r+n}{2}\right) \\ (t) - m \bar{P} \infty, \left(-\frac{\bar{P}r+n}{2}\right)\end{matrix}\right\} 73^\circ 50' \left\{\begin{matrix}141^\circ\ 50' \\ 144^\circ\ 26'\end{matrix}\right\} : \infty\bar{P}\infty, (\bar{P}r+\infty)$$

(M) ∞ $\bar{P}$ ∞,

∞ $\breve{P}$ ∞, ($\breve{P}$r + ∞).



Combinationen :

1) ∞ P . + m $\bar{P}$ ∞ . — m $\bar{P}$ ∞ . ∞ $\bar{P}$ ∞.

2) ∞ P . + m $\bar{P}$ ∞ . — m $\bar{P}$ ∞ . ∞ $\bar{P}$ ∞ . ∞ $\breve{P}$ ∞.

Theilbarkeit : ∞ $\breve{P}$ ∞ sehr vollkommen und leicht zu erhalten; 0 P, (P — ∞) unvollkommen (so, dafs die Neigung

gegen $\infty \bar{P} \infty$ nicht ermittelt werden konnte). — Bruch : uneben. — Oberfläche : ∞P stark gekrümmt, $\infty \bar{P} \infty$ wellenförmig längsgestreift. — Die makrodiagonale meist vorherrschende Dimension. — Glasglanz, in den Fettglanz (vorzüglich auf ∞P) geneigt.

Bei 100° verlieren dieselben, indem sie ihre Durchsichtigkeit einbüfsen, den gröfsten Theil ihres Krystallwassers. Schwierig dürfte dieses bei 100° *vollständig* zu entfernen seyn. Gewisse Verunreinigungen scheinen die Bildung dieser Krystalle zu verhindern, so dafs ich in mehren Fällen statt derselben immer nur Krystalldrusen bekam.

0,5423 Grm. des bei 130° getrockneten Salzes gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,4435 Grm. Kohlensäure und 0,0828 Grm. Wasser.

I. 0,315 Grm. von den bei 135° getrockneten drusigen Krystallen hinterliefsen nach dem Glühen, Befeuchten mit kohlens. Ammoniak und wiederholtem Glühen 0,2353 Grm. kohlens. Baryt.

II. 0,3555 Grm. der getrockneten ausgebildeteren Krystalle gaben 0,2625 Grm. kohlens. Baryt.

Die procentische Zusammensetzung des vom Krystallwasser befreiten Salzes ist daher folgende :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	10	60	22,64	22,29	—
Wasserstoff	4	4	1,51	1,70	—
Sauerstoff	6	48	18,11	18,01	—
Baryt	2	153	57,74	58,00	57,35
Mesaconsaurer Baryt	1	265	100,00	100,00.	

I. 0,401 Grm. von den (oben unter I. zur Barytbestimmung verwendeten) lufttrocknen Krystallen verloren bei 135° getrocknet 0,0845 Grm. Wasser.

II. 0,412 Grm. des vorigen Salzes gaben bei 130° 0,0879 Grm. Wasser ab.

III. 0,5455 Grm. der vorher (unter II.) zur Barytbestimmung verwandten lufttrocknen Krystalle verloren bei 150° getrocknet 0,1155 Grm. Wasser.

100 Theile des lufttrocknen Salzes enthalten also an Krystallwasser:

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
$2\,BaO,\ C_{10}\,H_4\,O_6$	1	265	78,64	—	—	—
Krystallwasser	8	72	21,36	21,07	21,33	21,17
		337	100,00.			

Dieser procentischen Zusammensetzung entspricht demnach die Formel:

$$2\,BaO,\ C_{10}\,H_4\,O_6 + 8\ aq.$$

Saures mesaconsaures Bariumoxyd.

Die Reindarstellung des sauren Barytsalzes unterliegt nicht unbedeutenden Schwierigkeiten, welche theils in der Schwerlöslichkeit der Säure in kaltem Wasser, theils in dem losen Zusammenhange des Salzes selbst ihren Grund finden.

Wenn man eine Lösung der Mesaconsäure in zwei gleiche Theile theilt, deren einen mit kohlens. Baryt sättigt, und dann mit dem andern vereinigt, so erhält man nach allfälligem Entfärben mit Kohle und gehöriger Concentration nach Umständen, welche ich nicht ermitteln konnte, entweder krystallinische Warzen, oder sechsseitige Tafeln mit Perlenmutterglanz, welche jedoch bisweilen, in einer Richtung verlängert, prismatische Form annehmen.

Einmal fand ich neben den erwähnten Krystallen Prismen, welche ich wegen ihrer unverkennbaren Aehnlichkeit mit Krystallen von neutralem mesaconsaurem Baryt, die sich in der Lösung eines Gemenges von mesaconsaurem Baryt und mesaconsaurem

Kali bildeten, für Krystalle des erwähnten Salzes zu erklären keinen Anstand nahm.

Weil sich durch viele Versuche erwies, dafs den Krystallen des sauren mesaconsauren Barytes hartnäckig freie Säure anhing, welche auch durch Umkrystallisiren nicht vollständig entfernt werden konnte, behandelte ich die pulverisirten Krystalle das eine Mal mit siedendem, das zweite Mal mit kaltem Weingeist. Das auf die erste Weise behandelte und getrocknete Salz enthielt 48,76 pC., das andere 46,4 pC. Baryt, ein Gehalt, der sich dem des neutralen Salzes nähert. Die Verbindung ist also derart lose, dafs ihr nicht blofs heifser Weingeist, sondern auch solcher von gewöhnlicher Temperatur einen grofsen Theil der den Gehalt des neutralen Salzes übersteigenden Säure entzieht.

Obschon ich mir viele Mühe gab, das Salz in reinem Zustande darzustellen, so ist mir dieses doch nur sehr unvollkommen gelungen. Ich führe daher aus zahlreichen Versuchsresultaten nur diejenigen an, welche einer wahrscheinlichen Zusammensetzung des sauren Barytsalzes der Mesaconsäure sich am meisten nähern, und verhehle keineswegs, dafs ich durch Analysen von ähnlichen Krystallen Resultate erhielt, welche durchaus nicht zusammenstimmen.

0,5497 Grm. der tafelförmigen, bei 140° getrockneten Krystalle gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6177 Grm. Kohlensäure und 0,143 Grm. Wasser.

0,3154 Grm. des bei 118° getrockneten Salzes hinterliefsen 0,1547 Grm. kohlens. Baryt.

100 Theile des getrockneten Salzes enthalten daher :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	10	60,0	30,38	30,65
Wasserstoff	5	5,0	2,53	2,89
Sauerstoff	7	56,0	28,35	28,38
Baryt	1	76,5	38,74	38,08
		197,5	100,00	100,00.

I. 0,347 Grm. der tafelförmigen Krystalle gaben lufttrocken mit chroms. Bleioxyd verbrannt 0,365 Grm. Kohlensäure und 0,1033 Grm. Wasser.

II. 0,348 Grm. der lufttrocknen Prismen gaben auf gleiche Weise behandelt 0,364 Grm. Kohlensäure und 0,1053 Grm. Wasser.

I. 0,4595 Grm. der lufttrocknen warzenförmigen Krystalle hinterliefsen 0,212 Grm. kohlens. Baryt.

II. 0,8023 Grm. der gleichen Krystalle gaben 0,3805 Grm. kohlens. Baryt.

III. 0,4218 Grm. eben solcher Krystalle liefsen 0,2002 Grm. kohlens. Baryt zurück.

Dem entspricht folgende procentische Zusammensetzung :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
Kohlenstoff	20	120,0	28,43	28,67	28,53	—
Wasserstoff	13	13,0	3,08	3,31	3,36	—
Sauerstoff	17	136,0	32,22	32,19	31,28	—
Baryt	2	153,1	36,27	35,83	36,83	36,86
		422,1	100,00	100,00	100,00.	

I. 0,3366 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 118° 0,021 Grm. Wasser.

II. 0,6194 Grm. der lufttrocknen tafelförmigen Krystalle gaben bei 140° 0,0407 Grm. Wasser ab.

Das lufttrockene Salz enthält daher in 100 Theilen an Krystallwasser :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
$2\left(\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\{ C_{10}H_4O_6\right)$	395,1	93,6	—	—
3 aq.	27,0	6,4	6,24	6,57
	422,1	100,0.		

Die Formel :

$$2\left(\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} C_{10}\ H_4\ O_6\Big) + 3\ aq.,$$

welche sich für das lufttrockene saure mesaconsaure Bariumoxyd aus diesen Versuchen ergiebt, hat somit wenigstens viele Wahrscheinlichkeit für sich.

Neutrales mesaconsaures Silberoxyd.

Versetzt man eine kalte, mit Ammoniak sorgfältig neutralisirte Lösung von Mesaconsäure oder eine verdünnte Lösung von neutralem mesaconsaurem Baryt mit salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein dem Chlorsilber ähnlicher, käsiger Niederschlag von neutralem mesaconsaurem Silberoxyd, der sich bald körnig absetzt, und durch Auswaschen mit kaltem Wasser, und Abpressen zwischen Fliefspapier rein erhalten wird.

Derselbe besteht aus mikroscopischen Kryställchen, ist schwer in Wasser, leichter löslich in seiner Mutterlauge, und färbt sich bei Behandlung mit heifsem Wasser, besonders unter Einwirkung von Licht röthlich. Etwas rasch erhitzt, wird das Salz stürmisch zersetzt, indem Silber in wurmförmigen Gestalten von bedeutendem Volumen zurückbleibt.

I. 0,3986 Grm. des aus mesaconsaurem Ammoniak dargestellten und im leeren Raume getrockneten Salzes gaben 0,2535 Grm. Kohlensäure und 0,0512 Grm. Wasser.

II. 0,56 Grm. aus mesaconsaurem Baryt bereitet, und bei 100° getrocknet, gaben 0,355 Grm. Kohlensäure und 0,0598 Grm. Wasser.

0,586 Grm. des auf gleiche Weise dargestellten und getrockneten Salzes liefsen nach dem Glühen 0,368 Grm. Silber zurück.

Dieses Salz enthält demnach in 100 Theilen :

	Aeq.	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
Kohlenstoff	10	60,0	17,43	17,33	17,28
Wasserstoff	4	4,0	1,16	1,43	1,18
Sauerstoff	8	64,0	18,59	18,44	—
Silber	2	216,3	62,82	62,80	—
		344,3	100,00	100,00.	

Das lufttrockene Salz nimmt bei 100° nicht an Gewicht ab. Es entspricht ihm somit die Formel :

$$2\ AgO,\ C_{10}\ H_4\ O_6.$$

Wird die vom obigen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit etwas eingedampft, so scheiden sich sehr kleine, glänzende, durch oberflächliche Zersetzung geschwärzte Krystalle aus, welche keinen Baryt enthalten. 0,307 Grm. derselben, welche bei 100° nichts an Gewicht verloren hatten, liefsen nach dem Glühen 0,1902 Grm. Silber zurück, was 61,95 pC. entspricht. Sie sind daher ohne Zweifel ihrer chemischen Zusammensetzung nach mit dem vorigen Silbersalze identisch.

Durch Fällung einer wässerigen Lösung von neutralem mesaconsaurem Natron mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen Niederschlag, der sich von dem beschriebenen des gefällten mesaconsauren Silberoxydes nicht unterscheidet. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit entsteht auf Zusatz von Weingeist ein sehr voluminöser durchscheinender Niederschlag, welcher sich auch nach längerem Stehen nicht körnig absetzt, und von der Mutterlauge getrennt zu einer amorphen Masse einschrumpft.

0,728 Grm. dieser mit Weingeist gewaschenen, zwischen Löschpapier geprefsten und über Schwefelsäure getrockneten Substanz liefsen geglüht 0,4385 Grm. Silber unter denselben Erscheinungen zurück, welche das Erhitzen des schon beschriebenen mesaconsauren Silberoxydes begleiten.

Dieses Salz enthält somit in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	10	60,0	16,56	—
Wasserstoff	4	4,0	1,11	—
Sauerstoff	8	64,0	17,66	—
Silber	2	216,3	59,70	60,23
Krystallwasser	2	18,0	4,97	—
		362,3	100,00.	

Es unterliegt kaum einem Zweifel, dafs diesem Salze nachstehende Formel zukömmt :

$$2\ AgO,\ C_{10}\ H_4\ O_6 + 2\ aq.$$

Saures mesaconsaures Silberoxyd.

Dieses wurde durch Auflösen des neutralen Silbersalzes in einer kochenden Lösung von Mesaconsäure dargestellt. Dabei ist ein Ueberschufs der letzteren zu vermeiden, weil dieselbe sonst den aus der erkaltenden Lösung anschiefsenden nadelförmigen Krystallen des sauren Salzes anhängt. Durch Behandlung mit Weingeist dürfte sie jedoch wohl zu entfernen seyn.

Das Salz ist ziemlich leicht in heifsem Wasser löslich, färbt sich am Lichte nicht, und zeigt beim Erhitzen ein ähnliches Verhalten wie das neutrale Silbersalz.

0,3616 Grm. bei 100° getrocknet, gaben 0,3318 Grm. Kohlensäure und 0,073 Grm. Wasser.

0,3915 Grm. hinterliefsen 0,1785 Grm. Silber.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischer Zusammensetzung des Salzes :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	10	60,00	25,30	25,03
Wasserstoff	5	5,00	2,11	2,24
Sauerstoff	8	64,00	26,98	27,14
Silber	1	108,15	45,61	45,59
		237,15	100,00.	100,00.

0,393 Grm. des Salzes verloren bei 100° nur 0,0013 Grm. Wasser, welches daher anhängende Feuchtigkeit war. Die Formel desselben ist also:

$$\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\} C_{10}\ H_4\ O_6.$$

Neutrales mesaconsaures Bleioxyd

erhält man in reinem Zustande sowohl durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Mesaconsäure mit essigsaurem Bleioxyd, als durch Fällung von neutralem mesacons. Baryt mit salpetersaurem Bleioxyd, sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages und Pressen zwischen Löschpapier.

Der aus Lösungen von gewöhnlicher, oder wenigstens von der Siedhitze des Wassers ziemlich entfernter Temperatur gefällte Niederschlag ist weifs, krystallinisch, sehr schwer löslich in Wasser und einer Lösung von neutralem mesacons. Baryt, leicht löslich dagegen in einer Auflösung von salpeters. Bleioxyd, daher man bei der Darstellung wohl thut, die Lösung dieses letzteren Salzes in die Lösung von mesacons. Baryt, und nicht umgekehrt, zu giefsen, und einen Ueberschufs des ersteren Salzes zu vermeiden. Ist dieser einmal vorhanden, so entsteht auf weiteren Zusatz von mesacons. Baryt gar kein Niederschlag mehr, er würde denn in bedeutender Quantität zugegeben.

Mengt man aber die Flüssigkeiten bei einer der Siedhitze nahen Temperatur, so bildet das entstandene Bleisalz eine harzartige zähe Masse, welche den Gefäfswänden anklebend beim Erkalten fest und spröde wird. Einmal erstarrt, erlangt das Salz beim Erwärmen mit Wasser seine zähe Beschaffenheit nicht wieder.

Dampft man die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit weiter ein, oder läfst man die heifse Flüssigkeit (beim zähen Niederschlage) erkalten, so krystallisirt neutrales mesacons. Bleioxyd in kurzen Nadeln heraus.

Erhitzt bläht sich das Salz sehr stark auf, und verglimmt endlich unter Rücklassung von Bleioxyd und metallischem Blei.

I. 0,835 Grm. des aus mesacons. Baryt und salpeters. Bleioxyd dargestellten und bei 130° getrockneten Salzes gaben 0,5337 Grm. Kohlensäure und 0,0966 Grm. Wasser.
0,2982 Grm. aus mesacons. Ammoniak und essigs. Bleioxyd bereitet, und bei 100° getrocknet, hinterliefsen nach dem Glühen 0,0735 Grm. Bleioxyd und 0,116 Grm. metallisches Blei.

II. 0,4165 Grm. des bei 130° getrockneten, aus mesacons. Baryt dargestellten Salzes liefsen 0,0855 Grm. Bleioxyd und 0,177 Grm. Blei zurück.

III. 0,5527 Grm. auf gleiche Weise erhalten und bei 130° getrocknet gaben 0,276 Grm. Bleioxyd und 0,086 Grm. Blei.

100 Theile des trocknen Salzes enthalten daher :

	Aeq.	berechnet		gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	10	60,00	17,89	17,44	—	—
Wasserstoff	4	4,00	1,19	1,28	—	—
Sauerstoff	8	64,00	19,08	19,51	—	—
Blei	2	207,48	61,84	61,77	61,56	61,91
		335,48	100,00	100,00.		

Die folgenden Krystallwasserbestimmungen sind mit Salzen ausgeführt, die theilweise zu den obigen Analysen dienten, sämmtlich aus kalten oder von der Siedhitze ziemlich weit entfernten Lösungen von mesacons. Baryt und salpeters. Bleioxyd dargestellt wurden, und zum gröfsten Theile von verschiedenen Bereitungen herrühren.

I. 0,455 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben bei 130° 0,0335 Grm. Wasser ab.

II. 0,5975 Grm. gaben bei 130° 0,0433 Grm. Wasser ab.

III. 0,7025 „ „ „ 140° 0,0515 „ „ „

IV. 0,902 Grm. gaben bei 130° 0,067 Grm. Wasser ab.
V. 0,4797 „ „ „ 120° 0,0377 „ „ „
VI. 0,4183 „ „ „ 120° 0,0303 „ „ „

Der Krystallwassergehalt beträgt somit in 100 Theilen :

	berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
2 PbO, $C_{10}H_4O_6$	335,48	92,55	—	—	—	—	—	—
3 aq.	27,00	7,45	7,36	7,25	7,33	7,43	7,86	7,24
	362,48	100,00.						

Der unter den entwickelten Verhältnissen entstandene Niederschlag von neutralem mesacons. Bleioxyd hat also folgende Formel :

$$2\ PbO,\ C_{10}\ H_4\ O_6 + 3\ aq.$$

I. 0,316 Grm. des aus mesacons. Ammoniak durch essigs. Bleioxyd gefällten, und mit *heifsem* Wasser gewaschenen Niederschlages verloren bei 100° 0,0178 Grm. Wasser.

II. 0,1927 Grm. des erhärteten zähen Salzes verloren bei 120° 0,0118 Grm. Wasser.

Diese Zahlen deuten auf einen andern Krystallwassergehalt und zwar :

	berechnet		gefunden I.	II.
2 PbO, $C_{10}H_4O_6$	335,48	94,91	—	—
2 aq.	18,00	5,09	5,63	6,12
	353,48	100,00.		

Dafs bei I. nicht nachlässiges Trocknen Ursache des geringeren Wassergehaltes, als dem oben beschriebenen Salze entspricht, war, geht daraus hervor, dafs die Bleibestimmung des getrockneten Salzes (siehe oben unter I.) sehr gut mit der berechneten Zusammensetzung stimmte. Bei II. stand mir zu wenig Substanz zu Gebote, um eine genaue Bestimmung erwarten zu dürfen; überdiefs ist es sehr wahrscheinlich, dafs sich schon etwas von dem Salze mit mehr Krystallwasser daran

festgesetzt hatte, weil eine so schnelle Trennung der Mutterlauge nicht erfolgt war, die nöthig gewesen wäre, um es von demselben frei zu erhalten.

Unter diesen Umständen scheint also ein Salz : 2 PbO, C_{10} H_4 O_6 + 2 aq. zu entstehen.

Saures mesaconsaures Bleioxyd.

Man übergiefst, ganz so wie bei der Darstellung des sauren Silbersalzes, das neutrale Bleisalz in einer Schale mit Wasser, setzt unter Kochen so lange Mesaconsäure zu, bis der gröfste Theil des Salzes gelöst ist, und filtrirt. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt das saure mesacons. Bleioxyd in kleinen, farblosen, kurzen Nadeln, welche von der Mutterlauge abgetrennt, um anhängende Mesaconsäure zu entfernen mit kaltem Weingeist behandelt, und zwischen Fliefspapier geprefst werden.

Bei dem Erhitzen desselben sublimirt zuerst Mesaconsäure und dann verhält es sich ähnlich dem neutralen Bleisalze.

0,4185 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,397 Grm. Kohlensäure. Der Wasserstoff ging verloren.

0,5855 Grm. hinterliefsen geglüht 0,0747 Grm. Bleioxyd und 0,1923 Grm. metallisches Blei.

Diese Zahlen führen zu folgendem Gehalte in 100 Theilen :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	10	60,00	25,78	25,87
Wasserstoff	5	5,00	2,15	—
Sauerstoff	8	64,00	27,50	—
Blei	1	103,74	44,57	44,68
		232,74	100,00.	

0,4237 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,001 Grm. Wasser, welches als anhängende Feuchtigkeit betrachtet werden mufs.

Die Formel des sauren mesacons. Bleioxydes ist somit :

$$\left.\begin{matrix}PbO\\HO\end{matrix}\right\} C_{10}\ H_4\ O_6.$$

Saures mesaconsaures Ammoniumoxyd.

Wird eine mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Mesaconsäure gekocht, so entweicht durch einige Zeit Ammoniak. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich dann saures mesaconsaures Ammoniak in Krystalldrusen aus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

0,349 Grm. derselben, bei 100° getrocknet, gaben 0,5207 Grm. Kohlensäure und 0,1917 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung in 100 Theilen :

	Aeq.	Theorie		Versuch
Kohlenstoff	10	60,00	40,81	40,66
Wasserstoff	9	9,00	6,12	6,10
Stickstoff	1	14,03	9,54	—
Sauerstoff	8	64,00	43,53	—
		147,03	100,00.	

0,162 Grm. des lufttrockenen Salzes gaben bei 100° 0,001 Grm. Wasser ab. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs dieses nicht zur Constitution der Verbindung gehört. Ihr entspricht somit die Formel :

$$\left.\begin{matrix}H_4\ NO\\HO\end{matrix}\right\} C_{10}\ H_4\ O_6.$$

Mesaconsaures Kali, dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kali, ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Weingeist, und scheidet sich aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung nach längerem Stehen in feinen seideglänzenden Nadeln aus.

Das mesaconsaure Natron, auf gleiche Weise aus kohlensaurem Natron bereitet, ist leicht löslich in Wasser, und krystallisirt in sehr kurzen, kleinen, vierseitigen Prismen mit abgestumpften Enden.

Ein Versuch, aus neutralem mesacons. Baryt und schwefels. Kali ein Salz darzustellen, in welchem ein Aeq. Baryt durch Kali ersetzt wäre, mifslang. Aus der von dem entstandenen schwefels. Baryt abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich Krystalle, welche sich von den beschriebenen des neutralen mesacons. Barytes nach Dr. Peters nur dadurch unterscheiden, dafs die makrodiagonale Dimension und — m $\bar{P}$ ∞ vorherrschend ausgebildet sind.

0,5305 Grm. der lufttrockenen Krystalle, welche kein Kali enthielten, verloren bei 130° 0,1105 Grm. Wasser, und 0,421 Grm. der getrockneten Krystalle gaben geglüht 0,3107 Grm. kohlensauren Baryt. Diefs entspricht in 100 Theilen 20,83 Krystallwasser, und 57,29 Baryt im trockenen Salze, also der Zusammensetzung des neutralen mesacons. Barytes.

Mesaconsaures Aethyloxyd.

Mesaconsäure wurde in einer Retorte mit der doppelten Menge der nach der Berechnung zur Mesaconätherbildung erforderlichen Aethermischung aus Schwefelsäure und 90procentigen Weingeist destillirt, bis eine Schwärzung des Rückstandes erfolgte. Das Destillat enthielt Schwefeläther und etwas Mesaconäther. Da nur ein geringer Theil der angewandten Mesaconsäure mit Aether verbunden war, wurde neuerdings Weingeist zum Reste in der Retorte gegeben, destillirt, und so fortgefahren, bis so wenig Mesaconäther mehr resultirte, dafs ein weiteres Verfahren unvortheilhaft erschien.

Nach Entfernung des Schwefeläthers durch Erwärmen im Wasserbade und Reinigung des Rückstandes durch Destillation mit Wasser wurde der sauer reagirende Mesaconäther unter

gelindem Erwärmen mit kohlensaurem Natron behandelt, mit Wasser gewaschen, und durch Chlorcalcium getrocknet.

0,3668 Grm. desselben gaben im Sauerstoffstrome verbrannt 0,778 Grm. Kohlensäure und 0,2485 Grm. Wasser. Daraus ergiebt sich die Formel :

$$2\ AeO,\ C_{10}\ H_4\ O_6.$$

Diese verlangt in 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	18	108	58,06	57,85
Wasserstoff	14	14	7,53	7,52
Sauerstoff	8	64	34,41	34,63
Mesaconäther	1	186	100,00	100,00.

Das mesaconsaure Aethyloxyd ist eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit von angenehmem obstähnlichem Geruche und bitterem Geschmacke. Sein spec. Gewicht wurde durch zwei übereinstimmende Versuche = 1,043 für eine Temperatur von + 20° gefunden. Es läfst sich unzersetzt destilliren, und hat von Platin aus siedend 220° als constanten Siedepunkt bei 737^{mm} Barometerstand. Der Mesaconäther ist schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser löslich, aus dem er sich, dasselbe milchig trübend, beim Erkalten ausscheidet. Mit Weingeist und Aether mischt er sich in jedem Verhältnisse. Blaues Lackmuspapier wird von demselben nicht geröthet. Ammoniakgas verändert den mesaconsauren Aether nicht.

Bekanntlich entsteht durch Erhitzen von mesaconsaurem Anilin Citraconanil. Um mir die Ueberzeugung zu verschaffen, dafs bei der Mesaconätherbildung nicht eine ähnliche Umsetzung der Mesaconsäure stattgefunden habe, wurde der Aether mit Barytwasser gekocht. Nach erfolgter Zerlegung erhielt ich nach Entfernung des überschüssigen Barytes durch Einleiten von Kohlensäure und Erwärmen ein Barytsalz, welches die Eigenschaften des mesaconsauren Barytes theilte. Die daraus durch Schwefelsäure abgeschiedene Säure verhielt sich ganz wie Mesaconsäure.

Das durch Behandeln des sauer reagirenden Mesaconäthers (siehe die Darstellung) mit kohlensaurem Natron entstandene Natronsalz gab mit salpeters. Silberoxyd auf Zusatz von Weingeist denselben gelatinösen Niederschlag von mesacons. Silberoxyd, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung schon oben beschrieben wurden. Die saure Reaction rührte daher von übergerissener freier Mesaconsäure her. Leitet man in eine weingeistige Lösung von Mesaconsäure Chlorwasserstoffgas, so resultiret ebenfalls neutraler Mesaconäther. Immer blieb dabei ein Theil der angewandten Mesaconsäure unverbunden. Die saure Verbindung von Mesaconsäure mit Aethyloxyd darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Ein Versuch, Mesaconsäure an Aether direct durch anhaltendes Kochen einer weingeistigen Lösung derselben zu binden, führte zu einem verneinenden Resultate.

Dem Gesagten zufolge wird in den beschriebenen neutralen Salzen der Mesaconsäure ein Aequivalent Wasser in der Verbindung $C_5\ H_3\ O_4$ durch Basen ersetzt, welches Hydratwasser durch Erhitzen nicht entfernt werden kann, indem die Säure wasserhaltig sublimirt.

Obschon mir weder die Darstellung eines Doppelsalzes, noch eines sauren Aethers dieser Säure glücken wollte, glaube ich doch in der erwiesenen Existenz eines sauren Silber- und Bleisalzes von der Form : $\left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\}C_{10}\ H_4\ O_6$ einen hinreichenden Grund sehen zu dürfen, die Mesaconsäure als eine zweibasische Säure zu betrachten, deren theoretische Zusammensetzung durch: $2\ HO,\ C_{10}\ H_4\ O_6$ ausgedrückt würde.

Sie erscheint demnach als isomer mit der Citraconsäure, aus welcher sie entsteht, unterscheidet sich aber wesentlich von dieser, sowohl in ihrem Hydratzustande, als ihren Salzen.

Die Mesaconsäure ist schwerlöslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur, wefshalb den aus Wasser krystallisirten Salzen derselben leicht freie Säure anhängt, welche jedoch, das saure Barytsalz ausgenommen, durch Behandlung mit kaltem Weingeist leicht weggenommen werden kann.

Sämmtliche von mir dargestellte Salze sind löslich in Wasser; am leichtesten die der Alkalien, schwerlöslich die neutralen Salze von Silber- und Bleioxyd. Ihre Löslichkeit steigert sich mit der Erhöhung der Temperatur.

Die Neigung, neutrale Salze zu bilden, scheint bei der Mesaconsäure vorherrschend zu seyn. Basische Salze habe ich nicht beobachtet. Die sauren geben bei dem Erhitzen zuerst freie Säure ab, bis sie endlich bei fortschreitender Temperaturerhöhung, mit Ausnahme der Silbersalze, verkohlen, welche ausgeschiedene Kohle insbesondere bei den Barytsalzen sehr schwerverbrennlich ist.

Mit Ausnahme eines Silbersalzes können alle mir bekannten Salze entweder als krystallinische Niederschläge, oder durch Verdunsten ihrer Lösungen in Krystallen erhalten werden, von denen ich jedoch nur die des neutralen Barytsalzes in zur Messung tauglicher Gröfse darzustellen vermochte. Dieses mag jedoch wohl darin seinen Grund haben, weil ich mit verhältnifsmäfsig sehr geringen Quantitäten von Mesaconsäure arbeitete.

Um die Unterschiede zwischen Mesacon- und Citraconsäure desto augenfälliger zu machen, habe ich in der folgenden Tabelle die Mesaconsäure und ihre Salze mit den entsprechenden Verbindungen der Citraconsäure, unter Anführung ihrer unterscheidenden Merkmale, zusammengestellt.

Ich setze darin wasserfreie Mesaconsäure $C_{10} H_4 O_6 = \overline{Me}$ und wasserfreie Citraconsäure $C_{10} H_4 O_6 = \overline{Ct}$.

Säurehydrate	2 HO, $\overline{Me}$ feine, häufig federartig angeordnete u. verfilzte Nadeln; verlieren durch Erhitzen nicht Hydratwasser.	2 HO, $\overline{Ct}$ gröfsere, oft zolllange Prismen; geben bei 100° ihr Hydratwasser ab.
Silbersalze	2 AgO, $\overline{Me}$ krystallinischer Niederschlag, sehr schwerlöslich in kaltem und heifsem Wasser.	2 AgO, $\overline{Ct}$ gallertartiger Niederschlag, schwer in kaltem, leicht löslich in heifsem Wasser; aus der kochenden Lösung in langen Nadeln.
	2 AgO, $\overline{Me}$ + 2 aq. gallertart. Niederschlag durch Weingeist.	2 AgO, $\overline{Ct}$ + 2 aq. 6seit. Säulen durch langs. Verdampfen.
	$\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}$ $\overline{Me}$ kurze Nadeln.	$\left.\begin{matrix}AgO\\HO\end{matrix}\right\}$ $\overline{Ct}$ concentrisch gruppirte farblose Nadeln.
Bleisalze	2 PbO, $\overline{Me}$ + 3 aq. kryst. Niederschlag aus kalten Lösungen.	2 PbO, $\overline{Ct}$ + 4 aq. gummiähnliche Masse.
	2 PbO, $\overline{Me}$ + 2 aq. (?) aus heifsen Lösungen.	2 PbO, $\overline{Ct}$ + 2 aq. leichtes voluminöses Pulver ohne Spur von Krystallen.
	$\left.\begin{matrix}PbO\\HO\end{matrix}\right\}$ $\overline{Me}$ kleine farblose Prismen.	$\left.\begin{matrix}PbO\\HO\end{matrix}\right\}$ $\overline{Ct}$ concentr. grupp. seideglänzende Nadeln.
Barytsalze	2 BaO, $\overline{Me}$ + 8 aq. schöne Prismen oder Tafeln aus concentrirter Lösung.	2 BaO, $\overline{Ct}$ aus der kochend concentr. Lösung als krystall. Pulver.
	2 $\left(\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\} \overline{Me}\right)$ + 3 aq. Warzen, Tafeln oder Prismen.	$\left.\begin{matrix}BaO\\HO\end{matrix}\right\}$ $\overline{Ct}$ + aq. grofse warzige Gruppen, welche aus seideglänzenden Nadeln bestehen.
Ammoniaksalze	$\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}$ $\overline{Me}$ Krystalldrusen bestehend aus sehr kleinen Prismen.	$\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}$ $\overline{Ct}$ schöne tafelförmige Krystalle.
Kalisalze	Neutrales (?) mesaconsaures Kali: feine seideglänzende Nadeln.	Neut. citracons. Kali trocknet zu einer pulverigen Masse.
Natronsalze	Neutrales mesacons. Natron: kurze vierseitige Prismen, leicht zu erhalten.	Neutrales citraconsaures Natron gab keine regelmäfsigen Krystalle.
Aether	2 AeO, $\overline{Me}$ spec. Gewicht = 1,043 bei 20°, Siedep. 220°.	2 AeO, $\overline{Ct}$ spec. Gewicht = 1,074 bei 14°, Siedep. 236°.

Ueber den Gehalt des normalen Urins an Phosphorsäure;

von Dr. *D. Breed* aus New-York.

Ungeachtet der Wichtigkeit, welche jeder Erweiterung der auf Physiologie und Pathologie bezüglichen Kenntnisse zukommt, hat doch bis jetzt weder ein Chemiker noch ein Mediciner eine ausgedehntere Untersuchung über den Gehalt des Urins an Phosphorsäure durchgeführt. Eine von Prof. Liebig angegebene Methode, die Phosphorsäure genau und schnell zu bestimmen, gestattet, diese Lücke auszufüllen und Thatsachen festzustellen, welche für die Behandlung der Krankheiten von Wichtigkeit seyn können.

Diese Methode besteht einfach in dem Versetzen des Urins mit einer titrirten Lösung von Eisenchlorid, bis eine filtrirte Probe der Mischung mit Ferrocyankalium blaue Färbung giebt. Sie beruht auf der Thatsache, dafs sowohl eine neutrale als eine mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit, welche Phosphorsäure enthält, mit eisenoxydhaltiger Flüssigkeit einen unlöslichen Niederschlag giebt.

Die Eisenchloridlösung wird am besten so bereitet, dafs man 15,556 Grm. Eisen in Salzsäure mit Zusatz von Salpetersäure löst, im Wasserbade vorsichtig zur Trockne abdampft um den Ueberschufs von Säure zu beseitigen, und dann die zurückbleibende Masse in 2000 Cubikcentimeter Wasser löst. 1 Cubikcentimeter dieser Lösung fällt 10 Milligramm Phosphorsäure.

Anstatt einer solchen Lösung von Eisenchlorid kann auch eine solche von unbestimmter Concentration angewendet werden, deren Stärke man durch Titriren mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron von bekanntem Phosphorsäuregehalt er-

mittelt. Jedenfalls mufs die angewendete Eisenchloridlösung von Eisenchlorür frei seyn.

Wenn der Urin, dessen Phosphorsäuregehalt zu bestimmen ist, durch die Zersetzung von Harnstoff alkalisch reagirend geworden ist, kann sich ein Theil der Phosphorsäure in Verbindung mit Kalk oder Magnesia niedergeschlagen haben, und es ist dann nothwendig, den Niederschlag durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu lösen. Der Urin wird gemessen und wohl geschüttelt; eine gemessene Menge, etwa 100 Cubikcentimeter (oder mehr) werden mit einer Pipelle abgenommen und in ein Becherglas gebracht, essigsaures Natron (viel, wenn Salzsäure zugefügt worden war) und Essigsäure werden zugesetzt. Dann setzt man mittelst einer Burette die Lösung von Eisenchlorid zu, und prüft häufig, ob alle Phosphorsäure ausgefällt ist, bis eine Spur von überschüssiger Eisenlösung zugesetzt ist. Um das Letztere zu erkennen, legt man ein mit Ferrocyankalium getränktes Filtrirpapier auf eine weifse Porcellanfläche (oder auf eine Glasscheibe, die auf weifsem Papier liegt), und drückt mit einem Glasstab, an welchem ein Tropfen Urin hängt, ein doppeltes Filtrirpapier dagegen; enthält der Urin überschüssig zugesetzte Eisenlösung, so tritt innerhalb drei bis vier Secunden blaue Färbung ein. Man notirt die Quantität der verbrauchten Eisenchloridlösung. In ganz gleicher Weise verfährt man mit zwei andern Portionen des Urins; stimmen die Resultate überein, so berechnet man, wie viel Eisenchloridlösung für die ganze Menge des Urins nöthig gewesen wäre, und die dieser Quantität Eisenlösung entsprechende Menge Phosphorsäure ist die in der ganzen Menge Urin enthaltene und gesuchte.

Nach dieser Methode kann ein Arzt, welchem selbst nur wenig Zeit übrig bleibt, jeden Tag leicht mehrere Bestimmungen der Phosphorsäure im Urin machen.

Der Gehalt an Phosphorsäure in dem Urin eines gesunden

und gleichförmige Lebensweise führenden Menschen ist nahezu gleichbleibend, aber neuerdings angestellte Versuche ergaben, dafs die Lebensweise, Krankheiten und Heilmittel den Gehalt an Phosphorsäure in dem Urin abändern. Es ergiebt sich hieraus die Nothwendigkeit, Versuche in gröfserer Ausdehnung und unter abgeänderten Verhältnissen anzustellen; aber man wird auch zu dem Schlusse berechtigt, dafs weitere Untersuchungen zu Entdeckungen hinsichtlich der Zusammensetzung des Urins führen werden, welche für die Therapie von der gröfsten Wichtigkeit seyn können. Prout, Bright und Andere haben ein Gebiet von Untersuchungen und Entdeckungen nur eröffnet, welches die Chemie kräftig bearbeiten sollte. Eine vollständigere Statistik hinsichtlich der Zusammensetzung des Urins gesunder Individuen von verschiedenem Temperament und verschiedener Lebensweise ist zunächst nothwendig. Die Pathologen müssen kritisch die Einwirkung verschiedener Krankheiten auf den Urin *) untersuchen, und dann werden wir nicht nur Anhaltspunkte haben zur Untersuchung und möglicherweise zur Entdeckung der Entstehung und Heilung der Blasensteine — ohne Zuflucht zu dem Messer des Wundarztes nehmen zu müssen — sondern Licht wird sich wohl auch verbreiten über die Behandlung mancher andern Krankheiten, hinsichtlich deren jetzt noch die Bemühungen der Aerzte erfolglos sind.

Folgendes sind die von mir über den Phosphorsäuregehalt im Urin gefundenen Resultate.

---

*) Dr. Breed hat Phosphorsäure in einer Flüssigkeit gefunden, welche Professor J. Vogel in Giefsen bei der Operation einer Paracentis abdominis erhalten hatte. 3105 Cubikcentimeter der Flüssigkeit ergaben 4,648 Grm. Phosphorsäure. In dem von diesem Patienten während 24 Stunden gelassenen Urin wurden nur 1,2 Gramm Phosphorsäure gefunden. D. R.

A. Urin von 24 Stunden.

1) Urin vier verschiedener Personen (meistens einer und derselben).

Urin von 24 Stunden	Phosphorsäure
1645 CC.	2,118 Grm.
1150 „	2,909 „
1690 „	3,454 „
1675 „	2,611 „
1462 „ *)	3,647 „
1462 „ *)	3,647 „
1707 „	3,744 „
1707 „	3,744 „
1701 „	6,447 „
1701 „	6,447 „
1380 „	2,862 „
1380 „	2,862 „
1607 „	3,931 „
2075 „	4,336 „
1208 „	2,719 „
1640 „	2,837 „
2655 „	6,051 „
1777 „	3,126 „
2058 „	3,888 „
1768 „	3,407 „
985 „	3,384 „
1561 „	3,941 „
1916 „	4,946 „
740 „	2,523 „

*) Es wurde die Quantität des während zweimal 24 Stunden gelassenen Urins bestimmt, und die Hälfte derselben als den während 24 Stunden gelassenen Urin ausdrückend betrachtet.

Auf 1000 CC. Urin kommen im Mittel 2,317 Grm. Phosphorsäure, oder auf 24 Stunden kommen 1610 CC. Urin und 3,732 Grm. Phosphorsäure.

2) Urin von einem Menschen, welcher viel Wasser trank.

Urin von 24 Stunden	Phosphorsäure
2478 CC.	4,288 Grm.
2407 »	4,274 »
1548 »	4,006 »
1919 »	4,344 »

Auf 1000 CC. Urin kommen 2,027 Grm. Phosphorsäure, oder auf 24 Stunden kommen 2086 CC. Urin und 4,228 Grm. Phosphorsäure.

3) Urin von einem Menschen, welcher wenig Wasser trank.

Urin von 24 Stunden	Phosphorsäure
787 CC.	3,807 Grm.
1220 »	4,218 »
950 »	3,904 »
997 »	4,133 »

Auf 1000 CC. Urin kommen 4,062 Grm. Phosphorsäure, oder auf 24 Stunden kommen 988 CC. Urin und 4,015 Grm. Phosphorsäure.

B. Urin, während des Tags und nach dem Schlafe gelassen.

1) Urin von verschiedenen Personen.

Urin nach dem Schlafe	Phosphorsäure	Urin während des Tages	Phosphorsäure
627 CC.	1,472 Grm.	835 CC.	2,174 Grm.
627 »	1,472 »	835 »	2,174 »

Urin nach dem Schlafe	Phosphorsäure	Urin während des Tages	Phosphorsäure
650 CC.	1,169 Grm.	1057 CC.	2,575 Grm.
650 „	1,169 „	1058 „	2,576 „
671 „	2,385 „	1030 „	4,061 „
671 „	2,385 „	1030 „	4,062 „
635 „	0,999 „	745 „	1,904 „
635 „	0,999 „	745 „	1,904 „
980 „	1,611 „	1078 „	2,277 „
540 „	1,033 „	1236 „	2,374 „
360 „	1,258 „	625 „	2,127 „
— „	— „	765 „	2,367 „
450 „	1,223 „	1103 „	2,718 „
325 „	0,634 „	— „	— „
325 „	0,634 „	— „	— „
462 „	0,927 „	1454 „	4,019 „
185 „	0,528 „	555 „	1,796 „
415 „	1,364 „	— „	— „

Auf 1000 CC. Urin kommen 2,284 Grm. Phosphorsäure.

Auf 1000 CC. Urin kommen 2,763 Grm. Phosphorsäure.

2) *Urin von einem Menschen, welcher viel Wasser trank.*

Urin nach dem Schlafe	Phosphorsäure	Urin während des Tages	Phosphorsäure
1050 CC.	1,351 Grm.	1420 CC.	2,936 Grm.
910 „	1,496 „	1497 „	2,781 „
230 „	0,827 „	1318 „	3,179 „
435 „	0,934 „	1484 „	3,410 „

Auf 1000 CC. Urin kommen 1,755 Grm. Phosphorsäure.

Auf 1000 CC. Urin kommen 2,130 Grm. Phosphorsäure.

3) Urin von einem Menschen, welcher wenig Wasser trank.

Urin nach dem Schlafe	Phosphorsäure	Urin während des Tages	Phosphorsäure
245 CC.	1,132 Grm.	542 CC.	2,674 Grm.
377 »	1,549 »	843 »	2,668 »
435 »	0,983 »	— »	— »
382 »	1,516 »	615 »	2,617 »

Auf 1000 CC. Urin kommen 3,599 Grm. Phosphorsäure.

Auf 1000 CC. Urin kommen 3,979 Grm. Phosphorsäure.

C. Urin, vor Tisch und nach Tisch (mit Ausschlufs der Schlafstunden) gelassen.

1) Urin von verschiedenen Personen.

Urin vor Tisch	Phosphorsäure	Urin nach Tisch	Phosphorsäure
360} CC.	0,995 Grm.	260} CC.	0,908 Grm.
360} »	0,995 »	260} »	0,908 »
815 »	1,377 »	263 »	0,901 »
919 »	1,510 »	317 »	0,863 »
405 »	1,415 »	220 »	0,712 »
585 »	1,595 »	180 »	0,772 »
803 »	1,485 »	300 »	1,233 »
612} »	1,510 »	492 »	2,174 »
613} »	1,510 »	310 »	1,274 »
962 »	1,845 »	—	—
245 »	0,722 »	—	—

Auf 1000 CC. Urin kommen 2,239 Grm. Phosphorsäure.

Auf 1000 CC. Urin kommen 3,745 Grm. Phosphorsäure.

2) Urin von einem Menschen, welcher viel Wasser trank.

Urin vor Tisch	Phosphorsäure	Urin nach Tisch	Phosphorsäure
960 CC.	1,447 Grm.	460 CC.	1,490 Grm.
1212 „	1,826 „	280 „	0,955 „
363 „	1,164 „	955 „	2,011 „
1004 „	1,733 „	480 „	1,678 „
Auf 1000 CC. Urin kommen 1,743 Grm. Phosphorsäure.		Auf 1000 CC. Urin kommen 2,820 Grm. Phosphorsäure.	

3) Urin von einem Menschen, welcher wenig Wasser trank.

Urin vor Tisch	Phosphorsäure	Urin nach Tisch	Phosphorsäure
360 CC.	1,627 Grm.	182 CC.	1,047 Grm.
620 „	1,751 „	223 „	0,916 „
560 „	1,473 „	—	—
230 „	0,891 „	385 „	1,725 „
Auf 1000 CC. Urin kommen 3,244 Grm. Phosphorsäure.		Auf 1000 CC. Urin kommen 4,541 Grm. Phosphorsäure.	

Untersuchungen über die Gleichgewichts-Gestalten einer flüssigen Masse ohne Schwere;

von *J. Plateau* *).

Die Gestalt, welche die freie Oberfläche einer Flüssigkeit im Ruhezustande unter dem ausschliefslichen Einflusse der Molekularkräfte anzunehmen sucht, wird, sobald man mit gröfseren Massen arbeitet, durch das Gewicht derselben sehr bedeutend verändert. Um diese Wirkung der Schwere aufzuheben und

*) Auszug aus Ann. ch. phys. [3] XXX, 203.

doch zugleich einer flüssigen Masse alle Freiheit zu lassen, diejenige Gestalt anzunehmen, welche von den andern Kräften, denen sie unterworfen ist, abhängt, hat Plateau folgenden Weg eingeschlagen:

In einem Raume, der einem nur geringen Wechsel der Temperatur unterworfen ist, macht er ein Gemische von Wasser und Weingeist, welches dieselbe Dichtigkeit wie Olivenöl besitzt. Oel in dasselbe gebracht, schwebt darin und verhält sich wie gewichtslos. In diesem Gemische kann man also alle Gestalten erhalten, welche der Bedingung des Gleichgewichts einer flüssigen Masse ohne Schwere und im Ruhezustande genügen.

Das weingeistige Gemische und die Oelmasse befinden sich in einem Behälter aus Spiegelglas-Platten, die mittelst eines rechtwinkligen Metallrahmen zusammengehalten werden, damit sich die erzeugten Gleichgewichts-Gebilde durch die ebnen Glaswände in ihrer wahren Gestalt darbieten.

So konnte er unmittelbar eine flüssige Kugel bis zu 1 Decimeter Durchmesser (der Weite des Behälters) erhalten.

Um einen flüssigen Cylinder zu bilden, wurden zwei dünne Scheiben von Eisen, von gleichem Durchmesser, in dem weingeistigen Gemische einander parallel, wie die Grundflächen eines geraden Cylinders gegenübergestellt. Zwischen beide Scheiben wurde das Olivenöl, das am Eisen adhärirte, in gröfserer Menge gebracht, als zur Bildung des Cylinders nöthig war, dann der Ueberschufs mit einer Pipette vorsichtig aufgesaugt, oder auch die eine Scheibe von der andern langsam entfernt. Die Flüssigkeit nahm die vollkommenste Cylindergestalt an, selbst bei 7 Centimeter Durchmesser und 14 Centimeter Abstand der Scheiben.

Wurden die Scheiben durch Ringe von Eisendraht ersetzt, so liefs sich ein Cylinder herstellen, dessen beide Basen kugelsegment-förmige Ausbiegungen annahmen.

Auf diesem Wege gelang es sogar, flüssige Körper, die von ebnen Flächen begränzt waren, zu erhalten. Es bedurfte nur in dem Behälter ein Gerüste von Eisendraht aufzuhängen, welches die Kanten der Figur, die man haben wollte, darstellte. So z. B. bildete Plateau einen flüssigen Würfel von 7 Centimeter Seite.

Wenn man die Spitze der Pipette in die Mitte irgend einer der ebnen Flächen eines flüssigen Polyeders einsenkt und dann die Flüssigkeit aufsaugt, so sinken gleichzeitig alle Seitenflächen des Körpers ein, ohne dafs die Flüssigkeit von den Drähten des Gerüstes abreifst. Endlich bleibt nur noch eine Verbindung dünner flüssiger Blättchen übrig, die regelmäfsig geordnet sind und deren jedes von einem der Drähte ausgeht. Zuweilen befindet sich in der Mitte des Ganzen noch ein Hülfsblättchen. So z. B. veranlafst der flüssige Würfel die Entstehung von 12 Blättchen, ausgehend von den 12 festen Kanten, die sich alle an einem viereckigen Blättchen in der Mitte anhängen.

Alle diese Versuche bieten in grofsem Mafsstabe Erscheinungen dar, von derselben Natur, wie diejenigen, welchen man, eben wegen des kleinen Raums, in dem sie auftreten, den Namen „*Capillarerscheinungen*" gegeben hat. Nach den allgemeinen Gesetzen der Capillarwirkungen mufs die Krümmung der freien Oberfläche einer nur dem Einflusse der Molekularkräfte unterworfenen flüssigen Masse, für die Bedingung des Gleichgewichtes der Gleichung $\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} = c$ Genüge leisten, in welcher r und r′ den gröfsten und kleinsten Krümmungshalbmesser an jedem beliebigen Puncte der Oberfläche und c eine beständige Gröfse bedeutet. Man sieht nun leicht, dafs die Kugel dieser Gleichung entspricht, da bei ihr alle Krümmungshalbmesser einander gleich sind. Diese Gleichung schliefst auch den Cylinder ein, denn bei allen Puncten seiner Oberfläche ist r constant, es ist der Radius des Cylinders, und r′ ist überall unendlich grofs, wodurch der Theilsatz $\frac{1}{r'}$ verschwindet. Für

die Ebene sind beide Krümmungshalbmesser r und r' unendlich. Jede, ausschliefslich nur von ebenen Flächen begränzte Figur ist also eine den Gesetzen der Molekularkräfte entsprechende Gleichgewichtsgestalt, sobald nur die Kanten des flüssigen Körpers durch ein festes Gerippe, das durch die flüssigen Theile benetzt wird, gegeben sind.

Der flüssige Cylinder erhielt, wenn die Scheiben durch Drahtringe ersetzt wurden, an seinen Grundflächen, wie oben erwähnt wurde, kugelsegment-förmige Ausbiegungen. **Plateau** hat bei einem Cylinder von 35,7mm Radius die Höhe dieser Kugelsegmente mit Hülfe des Cathetometers bestimmt, und fand dafür bei einer Messung: 9,50mm, bei einer zweiten: 9,61mm. Diese Höhe mufs sich aber auch durch Rechnung bestimmen lassen, wenn die Gesetze der Molekularkräfte für die betreffende Gleichgewichtsfigur Geltung haben, wenn also die Spannung an der Oberfläche der Kugelsegmente in derselben Weise, wie die an der Cylinderoberfläche der Gleichung $\frac{1}{r} + \frac{1}{r'} = c$ genügt. In der That findet man 9,56mm *).

Der flüssige Cylinder behauptet seine Gestalt für jede, wahrscheinlich noch so grofse Länge, wenn das Verhältnifs der Länge zum Durchmesser eine gewisse Gränze, die zwischen dem 3- bis 3,6fachen liegt, nicht überschreitet. Geht man aber über dieses Längenverhältnifs hinaus, so zieht sich die Cylinderoberfläche an irgend einer Stelle zusammen und schwillt an einer andern an; diese Veränderung, wenn sie einmal begonnen hat, schreitet mit beschleunigter Geschwindigkeit fort, und bald zerfällt die Masse in zwei Theile. Es war unmöglich, beständige flüssige Cylinder von gröfserer Länge auf dem angegebenen Wege zu erhalten. Da nun der Cylinder, wie grofs auch seine Länge seyn mag, eine Gleichgewichtsgestalt ist, so mufs man folgern,

*) Im Original steht 9,41, was aber wohl ein Druck- oder Rechnenfehler seyn mufs.

dafs dieses Gleichgewicht der Molekularkräfte über das Verhältnifs des Durchmessers zur Länge von 1 : 3 oder 1 : 3,6 hinaus unbeständig wird. D. h. die Oberfläche, durch irgend welche Ursache aus der Cylindergestalt auch nur im geringsten entfernt, vermag nicht wieder in dieselbe zurückzukehren. Auf dem Wege der Rechnung findet Plateau, dafs die Gränze des beständigen Gleichgewichts eines flüssigen Cylinders durch das Verhältnifs 1 : 3,14 ausgedrückt ist.

Durch besondere Hülfsmittel gelang es ihm zwar, flüssige Cylinder herzustellen, deren Länge, verglichen mit dem Durchmesser, weit gröfser war. Im Ruhezustand sich selbst überlassen zerfielen sie aber alsbald in eine Reihe von Tropfen.

Eins dieser Mittel besteht darin, auf eine horizontal gerichtete Platte von Spiegelglas einen Quecksilbertropfen zu bringen und denselben mittelst amalgamirter Kupferdrähte zwischen Glasstreifen auszuziehen. So kann man Quecksilbercylinder erhalten, die bei 1—2 Millimeter Dicke hundertmal so lang als dick sind. So wie aber die Glasstreifen, zwischen welchen er eingeschlossen ist, zusammen senkrecht abgehoben werden, so verwandelt sich der Cylinder in eine grofse Anzahl Kugeln von gleicher Gröfse, zwischen welchen man hier und da andere von viel geringerem Durchmesser bemerkt.

Diese Umwandlung geht viel zu schnell vor sich, als dafs sie sich mit dem Auge verfolgen liefse. Plateau nimmt aber an, dafs der Cylinder in gleichen Längenabschnitten stufenweise anzuschwellen beginnt, während er sich gleichzeitig an Stellen, die von je zwei Puncten der stärksten Anschwellung gleich weit entfernt liegen, zusammenzieht. Diese Veränderungen prägen sich mehr und mehr deutlich aus und bewerkstelligen sich mit beschleunigter Geschwindigkeit, bis die Mitten der zusammengezogenen Abtheilungen ganz dünne geworden sind. Dann zerreifsen diese Stellen und die Flüssigkeit der dadurch getrennten Abtheilungen lauft je von zwei Seiten her zu einem Tropfen

zusammen. Der zwischen zwei Abtheilungen unmittelbar vor dem Abreifsen ausgezogene dünne Faden zerreifst zuweilen an zwei Puncten. So entsteht zwischen zwei gröfseren Abschnitten ein sehr kleiner, von dem die kleinsten Tröpfchen abstammen.

Plateau bemerkt, dafs die Umwandlung eines durch den electrischen Strom geschmolzenen Metalldrahts in Kügelchen auf dieselbe Weise vor sich geht.

Endlich wendet er seine Erfahrungen über die Stabilitätsgränze eines flüssigen Cylinders auf den ausfliefsenden cylindrischen Wasserstrahl an und kommt zu der Folgerung, dafs derselbe während seiner Bewegung in bestimmten, einander gleichen und seiner Dicke proportionalen Abständen Zusammenziehungen und Anschwellungen erleiden und so stufenweise dahin kommen müsse, in eine Reihe isolirter Kugeln zu zerfallen.

Einige Bemerkungen über die Erscheinung der Auflösung des flüssigen Strahls in Tropfen;

von *H. Buff.*

Der durch kreisrunde Oeffnungen in dünnen Wänden ausfliefsende Wasserstrahl besteht bekanntlich aus zwei Theilen von so verschiedenem Ansehen, dafs sie Jedermann beim ersten Anblick sogleich unterscheidet. Der eine zunächst der Mündung ist klar, durchsichtig, anscheinend in Ruhe; er bietet fast ganz das Ansehen eines Glasstabs; der andere erscheint getrübt, unruhig und zeigt Anschwellungen, welche ihre Gestalt und Lage unaufhörlich verändern.

Dieses allgemeine Verhalten der ausströmenden Wasserader findet man am deutlichsten ausgeprägt bei dem senkrecht abwärts gerichteten Strahl. Der klare Theil desselben ist auf

kurze Abschnitte cylindrisch, doch bemerkt man bei genauerem Hinblick (abgesehen von der Contraction unmittelbar vor der Oeffnung) eine stetige, wenn auch sehr allmählige Abnahme seiner Dicke. In der Nähe des trüben Theils zeigen sich Anschwellungen, die in dem trüben Theile selbst noch deutlicher hervortreten. Sie scheinen eine sehr dünne zusammenhängende Röhre zu umschliefsen und dieser entlang sich wellenartig fortzupflanzen. Die gröfste Dicke dieser Anschwellungen übertrifft die Weite der Oeffnung. Läfst man den oberen Theil des Strahls gegen eine dünne Metallscheibe oder den Boden eines Blechgefäfses schlagen, so empfindet man, wenn dieses in der Hand gehalten wird, keinen Stofs, sondern nur einen stetigen Druck von so gleichförmiger Stärke, dafs dieselbe durch die Wage bestimmt werden kann. Hält man dagegen die Metallscheibe in den trüben Theil, so fühlt man eine Reihe von Stöfsen, deren Folge so rasch und zugleich so regelmäfsig ist, dafs dadurch ein bestimmbarer Ton entsteht.

Felix Savart, dem man eine sehr umfassende experimentelle Untersuchung des Zustandes des aus kreisrunden Oeffnungen hervorschiefsenden flüssigen Strahls verdankt *), hat bewiesen, dafs nur der klare Theil desselben wirklich zusammenhängend ist, dafs aber der trübe Theil aus einer Folge von abwechselnd gröfseren und kleineren Tropfen besteht, deren scheinbare Continuität nur davon abhängt, dafs sie einander in Zeiträumen folgen, die kleiner sind, als die Dauer der von jedem dieser Tropfen einzeln auf die Netzhaut gemachten Eindrücke. Mit Hülfe eines sinnreichen Apparates gelang es ihm, diese scheinbare Stetigkeit der Lichteindrücke aufzuheben und dadurch den Zusammenhang des oberen Theils des Strahls, so wie sein Zerfallen in Tropfen am Uebergangspuncte in den unteren Theil, unmittelbar anschaulich zu machen **).

---

*) Ann. ch. phys. [2] LIII, 337; Pogg. Ann. XXXIII, 451.
**) Pogg. Ann. XXXIII, 462.

Vor Kurzem hat Tyndall *) darauf aufmerksam gemacht, dafs sich diese Erscheinung auch unter der momentanen Beleuchtung des electrischen Funkens sehr deutlich wahrnehmen läfst. Bei der Wiederholung dieses Versuches fand ich insbesondere das Licht des unterbrochenen galvanischen Stroms zur Anstellung desselben geeignet. Der Strom von 10—12 Kohlen-Zink-Paaren wurde durch ein Gewinde von 500 Windungen eines 2 Mmtr. dicken Kupferdrahts und dann zu der Welle eines kleinen am Rande gezackten eisernen Rades geleitet, auf dessen Zacken eine Stahlfeder ruhte, die mit dem andern Ende der Kette leitend verbunden war. Durch Umdrehung des Rades konnten Unterbrechungen in beliebig rascher Folge erhalten werden. Wurde dieser Unterbrechungsapparat in mäfsigem (1 bis 2 Fufs) Abstande von dem Strahle aufgestellt, so bildete sich unter dem Einflusse des glänzenden Lichtes, welches er entwickelte, auf einem weifsen, hinter dem Strahle befindlichen Schirm ein scharf begränzter Schatten desselben, der nunmehr die wirkliche Natur des Strahls in seiner ganzen Ausdehnung vollkommen deutlich erkennen liefs. Dabei kann man dem Unterbrechungsapparate leicht eine solche Stellung anweisen, dafs es möglich wird, vielen Personen zugleich die Erscheinung zu zeigen. Das überraschendste Schauspiel gewährt der Schatten des schief aufwärts gerichteten Strahls. Er macht ganz den Eindruck eines festen Stabs, aus dessen oberem angeschwollenem Ende Kugeln hervorgeschleudert werden, in um so rascherer Folge, je schneller man umdreht.

Am geeignetsten zum Studium ist der mit geringer Geschwindigkeit senkrecht abwärtsfliefsende Strahl. Hat man nach einigem Probiren die passende Umdrehungsgeschwindigkeit des Rades gefunden, so entdeckt man leicht die Ablösungsstelle der Tropfen, die zwar allerdings häufig wechselt, aber doch auch sich

*) Pogg. Ann. LXXXII, 302.

mitunter längere Zeit hindurch ziemlich unverändert erhält. Bei sehr langsamem Abflusse sind fast alle Tropfen von gleicher Gröfse und folgen in gleichen Abständen aufeinander. Diefs läfst sich auch dadurch sehr leicht zeigen, dafs man den oberen noch zusammenhängenden Theil des Strahls in Oel senkt und so die Bewegung der abfallenden Tropfen verlangsamt. Die durch die Oelschicht niedergehenden Tropfen haben dann ganz das Ansehen einer Reihe gleich grofser Luftblasen. Bei gröfseren Abflufsgeschwindigkeiten sieht man unter Beihülfe der electrischen Beleuchtung Tropfen von sehr ungleicher Dicke, jedoch keineswegs in irgend regelmäfsiger Folge, abwechseln. Oefter fallen mehrere zusammen gruppenweise ab, die dann von andern Gruppen durch gröfsere Abstände getrennt sind. Diefs ist besonders dann der Fall, wenn man eine zähe, sich lang ausziehende Flüssigkeit wie Oel ausfliefsen läfst. Unter den abfallenden Tropfen erscheinen die einen fast kugelrund, andere sehr in die Länge gezogen, wieder andere platt gedrückt und breit. Es entspricht diefs ganz der Ansicht Savart's, dafs die scheinbaren Anschwellungen im trüben Theile des Strahls darin ihren Grund haben, dafs die Tropfen, nachdem sie sich im Augenblicke ihres Abfalls zusammengezogen haben, vermöge der Capillarwirkung ihrer Oberfläche dahin streben, die Kugelgestalt anzunehmen, zu der sie indefs erst nach einer Reihe periodischer Verkürzungen und Verlängerungen gelangen, also durch abwechselnde Vergröfserungen und Verkleinerungen ihrer Querdurchmesser.

Da diese Oscillationen bald im Sinne der allgemeinen Bewegungsrichtung, bald im entgegengesetzten Sinne und immer mit grofser Schnelligkeit vor sich gehen, so entsteht dadurch bei gewöhnlicher Beleuchtung die bekannte hüpfende Bewegung in der unteren Abtheilung des Strahls.

Eine solche hüpfende Bewegung, verbunden mit Anschwellungen, die sich wellenförmig fortzupflanzen scheinen, beobachtet

man auch noch am unteren Ende des zusammenhängenden Strahls. Savart konnte sie zuweilen fast bis zur Oeffnung hin verfolgen. Da er nun gefunden hatte, dafs diese Anschwellungen ganz unabhängig von zufälligen oder künstlich herbeigeführten äufseren Einwirkungen entstehen können, wenn auch letztere einen sehr bedeutenden Einflufs in Beziehung auf den Ort ihres Auftretens, auf ihre Stärke und selbst auf ihre Periode äufsern, so kam er zu dem Schlusse, dafs sie in der Oeffnung, wenn nicht im Innern des Behälters selbst ihren Ursprung nehmen und durch den zusammenhängenden Theil des Strahls sich fortpflanzend die Zertheilung desselben in Tropfen zur endlichen Folge haben. Zu einer ähnlichen Folgerung wurde Plateau durch seine Untersuchung über die Stabilitätsgränze flüssiger Cylinder veranlafst. Ist nun diese Ansicht die richtige, so müssen die der Tropfenbildung vorangehenden Zusammenziehungen und Anschwellungen nicht nur zuweilen, sondern ganz regelmäfsig in der Nähe der Oeffnung beginnen und nach unten an Stärke mehr und mehr zunehmen, und dieser Umwandlungsprocefs mufs sich selbst an einem noch so ruhig fliefsenden Strahle wahrnehmen lassen.

Um Erschütterungen möglichst zu vermeiden, liefs ich die senkrecht niedergehende Wasserader in ein mit Wasser ganz angefülltes Glas fliefsen und hob dasselbe so lange, bis keine Luftbläschen mehr herabgerissen wurden. Der Strahl war dann durch den Spiegel des Wassers in seinem oberen, klaren Theile abgeschnitten. Er flofs ruhig, kein Geräusch war mehr hörbar *). Der unter dem electrischen Lichte gebildete Schatten desselben wurde nun auf einem Papierstreifen aufgefangen, auf welchem eine Theilung gleichlaufend mit der Richtung des ausströmenden Wassers angebracht war. Ich überzeugte mich so, dafs bei normalem Verlaufe der Durchmesser des klaren Theils bis nahe

*) Tyndall in Pogg. Ann. LXXXII, 294.

an sein Ende keinen Schwankungen unterliegt. Häufig, wiewohl in sehr ungleichen Zeiträumen, bildeten sich zwar Anschwellungen, dann zeigte sich aber immer aus dem Geräusche der in das Wasser getriebenen Luft, dafs ein durch zufällige Ursachen herbeigeführtes Zerreifsen des Strahls stattgefunden hatte.

Ich schliefse hieraus, dafs der von Savart so genannte periodische Zustand des Strahls und seine Auflösung in Tropfen an einer gewissen Stelle, ihre erste Veranlassung nicht innerhalb der Oeffnung haben und auch nicht durch blofs zufällige Störungen des Gleichgewichts der Cylindergestalt herbeigeführt, sondern von einer regelmäfsig wirkenden äufseren Ursache abhängig sind. Eine solche Ursache ist von Savart selbst hervorgehoben, aber später zur Erklärung des Vorgangs nicht weiter benutzt worden *). Er betrachtet das Abfallen einzelner Tropfen aus einer Glasröhre. Zuerst, sagt er, häuft sich die Flüssigkeit an der Mündung der Röhre ein wenig an; sie erhält dabei die Form einer unten abgerundeten Masse, die sich bis zu einem gewissen Puncte vergröfsert, darüber hinaus sich aber plötzlich in die Länge zieht und nun einen Tropfen fallen läfst. Dann zieht sich die kleine, in der Oeffnung haftend gebliebene Masse rasch in die Höhe, um momentan ihre frühere abgerundete Form wieder anzunehmen, darauf aber sich wieder zu verlängern und abermals zu verkürzen, mit einem Worte, wirkliche Oscillationen zu vollführen, bis endlich ein neuer Tropfen abfällt u. s. f.

Es scheint mir unzweifelhaft, dafs die Ablösung der Tropfen bei dem ausfliefsenden Strahle in ähnlicher Weise vor sich geht. Nur mufs, da die hinteren Wassertheile den vorderen fast mit gleicher Geschwindigkeit nachfolgen, oder richtiger, da der Unterschied ihrer Geschwindigkeit nur sehr allmählig zunimmt, eine längere Wassersäule ausgezogen werden, bis endlich

*) Pogg. Ann. XXXIII, 458.

das Gewicht des sich bildenden Tropfens den Zusammenhang der flüssigen Theile überwiegt. Durch das vermöge der Capillarität bewirkte Zurückspringen der, im Augenblicke, da sich der Tropfen abreifst, zu einem dünnen Faden ausgezogenen Flüssigkeit gegen ihren nach oben dickeren Stamm wird dann die oben erwähnte wellenartige Anschwellung am unteren Ende des klaren Theils und eben dadurch die Bildung und Ablösung eines zweiten Tropfens u. s. f. herbeigeführt.

Bemerkungen über die Constitution der Alkohol-Radicale und die Bildung des Aethyls;

von *B. C. Brodie.*

(Gelesen vor der Chemical Society zu London.)

Bei Gelegenheit der Bemerkungen Hofmann's zu Frankland's zweiter Abhandlung über die organischen Radicale theilte ich der Gesellschaft Einiges mit über die theoretische Constitution dieser Körper. Neue Thatsachen sind seitdem bekannt geworden, welche der damals von mir geäufserten Ansicht wesentlich zur Bestätigung gereichen; und da die Schlufsbemerkungen in Frankland's letzter Abhandlung den fraglichen Gegenstand wiederum vor die Gesellschaft gebracht haben, benutze ich die Gelegenheit zu folgenden Erinnerungen.

Frankland wies nach, dafs verschiedenartige und, meiner Meinung nach, unbestreitbare Analogien zwischen jenen Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff bestehen; indem er den Chlorwasserstoff durch H Cl, das Chloräthyl durch $C_4 H_5$ Cl und das isolirte Element Wasserstoff durch H repräsentirte, gab er damit zusammenhängend dem isolirten Aethyl die Formel $C_4 H_5$. Letztere Formel involvirte aber die sonderbare Anomalie, dafs das

durch sie ausgedrückte Atomgewicht des gasförmigen Aethyls einen nur halb so grofsen Raum erfüllt, als Ein Atomgewicht aller andern Kohlenwasserstoffe.

Gerhardt *), mit dessen Ideen diese Anomalie unvereinbar war, stellte eine Ansicht über die Körper dieser Art auf, nach welcher die Formeln derselben zu verdoppeln wären. Nach dieser Ansicht wäre das Methyl eine mit Sumpfgas homologe Verbindung, und die Constitution beider Körper folgendermafsen darzustellen :

$$\text{Sumpfgas} \quad C_2 H_4 = C_2 H_2 + H_2$$
$$\text{Methyl} \quad C_4 H_6 = 2\, C_2 H_2 + H_2.$$

Diese Ansicht liefs indefs nicht allein die Formeln der Körper dieser Art verdoppeln, sondern sie setzte auch die ganze Wichtigkeit derselben bei Seite, welche nach Frankland's Ansicht ihnen als Radicalen zukommt. Gerhardt glaubte sich hierzu berechtigt, sofern diesen Körpern alle besonderen chemischen Eigenschaften fehlen, durch welche dieselben von andern Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden seyen.

Hofmann **) bestätigte in einer ausgearbeiteten und in der That sehr überzeugenden Beweisführung die Nothwendigkeit, die Formeln dieser Körper zu verdoppeln; aber zugleich bemerkte er, dafs die Art der Bildung dieser Körper gewifs zu Gunsten der einfacheren Formeln zu sprechen scheine. „Jodwasserstoff und Zink“, sagt er, „geben Jodzink und Wasserstoff; in derselben Weise scheint die Jodverbindung eines Alkoholradicals zur Bildung von Jodzink und dem Alkoholradical Anlafs zu geben.“

Ich gebe die vollständige Analogie dieser Zersetzungen zu, aber ich läugne die Schlufsfolgerung, soweit sie die Formel betrifft. Stellen wir die Bildung des freien Wasserstoffs durch

*) Compt. rend. des trav. chim. 1849, 19 und 1850, 12.

**) Diese Annalen LXXVII, 161.

die Gleichung $Zn + JH = ZnJ + H$ dar, so müssen wir allerdings consequenterweise die Bildung des Radicals Aethyl in einer ähnlichen Weise, durch die Gleichung $Zn + C_4H_5J = ZnJ + C_4H_5$, darstellen. Aber die Bildung des Wasserstoffs läfst sich auch so darstellen :

$$\left(\begin{matrix} JH & HJ \\ Zn & Zn \end{matrix}\right) = 2\,ZnJ + H_2,$$

in welchem Falle die analoge Bildung des Aethyls gegeben ist durch das Schema :

$$\left(\begin{matrix} J\,C_4H_5 & C_4H_5\,J \\ Zn & Zn \end{matrix}\right) = 2\,ZnJ + (C_4H_5)_2.$$

Diesen oder einen ähnlichen Ausdruck, welcher gleicherweise die Bildung eines Elements im freien Zustand einer chemischen Verbindung der Partikeln des in Verbindungen enthaltenen Elements zuschreibt, als den einzigwahren für die Zersetzung zu betrachten, ist nicht eine willkürliche Annahme für den vorliegenden Fall, sondern ist durch eine grofse Anzahl verschiedener Erscheinungen bewiesen. Ich habe an einem andern Orte *) dieses allgemeine Gesetz chemischer Thätigkeit besprochen, von welchem dieser Fall, wie ich glaube, nur ein einzelnes Beispiel ist, und ich werde meine Bemerkungen jetzt auf diesen Fall beschränken.

Wenn Zink auf Jodäthyl bei Gegenwart von Wasser einwirkt, geht die Zersetzung nach Frankland in folgender Weise vor sich :

$$\left(\begin{matrix} J\,C_4H_5 & HO \\ Zn & Zn \end{matrix}\right) = ZnJ\;ZnO + C_4H_5H$$

---

*) Philosophical Transactions for 1850, Part II, 759. Brodie sucht hier u. a. zu zeigen, dafs die kleinsten Theilchen eines und desselben Elements sich in einem einander polar-entgegengesetzten Zustande befinden können, und das Freiwerden des Elements auf einer chemischen Verbindung dieser in entgegengesetztem Zustand befindlichen Partikeln beruhe. d. R.

und diefs mag als der Typus für die andern Zersetzungen dienen; ist Jodäthyl an der Stelle von Wasser, so haben wir die Bildung von Aethyl :

$$\left(\begin{matrix} J\ C_4\ H_5 & C_4\ H_5\ J \\ Zn & Zn \end{matrix}\right) = 2\ Zn\ J + (C_4\ H_5)_2.$$

Oder wenn Wasser an der Stelle von Jodäthyl ist, so haben wir die Bildung von Wasserstoff :

$$\left(\begin{matrix} O\ H & HO \\ Zn & Zn \end{matrix}\right) = 2\ Zn\ O + H_2,$$

eine Zersetzung, welche wirklich bei hoher Temperatur eintritt.

Die Ansicht, welche ich aufgestellt habe, zeigt den Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen, und dafs sie alle Ausdrücke eines und desselben Gesetzes chemischer Thätigkeit sind, wogegen nach der andern Ansicht mindestens zwei Hypothesen und zwei verschiedene Formen für die Zersetzungen zur Erklärung derselben erforderlich sind. Es ist mir sehr auffallend, dafs Frankland, welcher so bestimmt die Analogien zwischen Jodäthyl und Wasser und zwischen Aethyl und Wasserstoff behauptet, doch die Möglichkeit läugnet, dafs diese Körper sich gegenseitig in dieser Reihe chemischer Zersetzungen vertreten können.

Es giebt einen bemerkenswerthen Fall von Bildung des Wasserstoffs, auf welchen ich in der oben angeführten Abhandlung *) hingewiesen habe, und der, wie ich glaube, nur als eine Stütze der von mir aufgestellten Ansicht betrachtet werden kann. Dieses ist die Zersetzung des Kupferwasserstoffs $Cu_2\ H$ durch Salzsäure. Die Verbindung selbst und die Zersetzung wurden durch Wurtz entdeckt. Salzsäure, welche auf Kupfer nicht einwirkt, zersetzt diese Verbindung in folgender Weise :

$$Cu_2\ H + H\ Cl = Cu_2\ Cl + H_2.$$

Ich betrachte diefs als einen Fall von Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft, die Bildung des Wasserstoffs als

*) Philos. Transactions for 1850, Part II, 768.

der Bildung des Kupferchlorürs ganz analog. Die Oxydation der Alkohole durch Kalihydrat ist gleichfalls ein Fall dieser Art; der Wasserstoff stammt hierbei theilweise aus dem Alkohol und theilweise aus dem Kalihydrat, in folgender Weise:

$$\underset{\text{Alkohol}}{\left(\begin{matrix} H_3 & C_4 & H_3 & O_2 \\ & HO & & \end{matrix}\right)} = \underset{\text{Essigsäure}}{C_4\, H_3\, O_3} + 2\, H_2.$$

Ich betrachte die Bildung des Wasserstoffs ebensowohl als auf chemischer Synthese beruhend, als die der Essigsäure. Die Zersetzung des Wassers durch Zinkmethyl ist vollkommen analog der Bildung von Wasserstoff bei der Zersetzung des Kupferwasserstoffs:

$$Zn\, C_2\, H_3 + HO = Zn\, O + C_2\, H_3\, H.$$

Bei der Oxydation der Essigsäure durch Kalihydrat und der Bildung von Sumpfgas oder Methylwasserstoff verbindet sich das Methyl mit dem Wasserstoff des Kalihydrats in derselben Weise, wie der Wasserstoff des Alkohols bei der vorerwähnten Zersetzung des Alkohols:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{\left(\begin{matrix} C_2 & H_3 & C_2 & O_3 \\ & & HO & \end{matrix}\right)} = \underset{\text{Methylwasserstoff}}{C_2\, H_3\, H} + \underset{\text{Kohlensäure}}{C_2\, O_4}.$$

Wir können also mit einem dieser Körper dieselbe Art chemischer Zersetzungen bewirken, wie mit dem andern.

Diese Betrachtungen leiteten mich dazu, experimentell zu versuchen, ob nicht das Zinkäthyl das Jodäthyl zersetze, unter Bildung von Jodzink und Aethyl:

$$\underset{\text{Zinkäthyl}}{\left(\begin{matrix} Zn & C_4 & H_5 \\ J & C_4 & H_5 \end{matrix}\right)} = Zn\,J + \underset{\text{Aethyl}}{(C_4\, H_5)_2},$$

gleichwie der Kupferwasserstoff die Salzsäure unter Bildung von Kupferchlorür und Wasserstoff zersetzt. Dieser Versuch fehlte, um die Reihe von Analogien zu vervollständigen, denn, obgleich Frankland die Gegenwart von Zinkäthyl oder einer diesen Körper enthaltenden Verbindung unter den Producten der Ein-

wirkung von Zink auf Jodäthyl nachwies, zeigte er doch nicht, dafs es an der Zersetzung Theil nimmt, und da es, ebenso wie ölbildendes Gas und Aethylwasserstoff, ein constantes Product der Zersetzung war, könnte es, wenn einmal gebildet, unzerlegt bleiben. Mit dieser Ansicht richtete ich eine Röhre nach Frankland's Angaben vor, welche Jodäthyl mit weit überschüssigem Zink enthielt, und erhielt sie während einiger Zeit bei einer Temperatur von 140 bis 150° C., bei welcher Temperatur, wie ich ermittelt hatte, eine bedeutende Menge von Zinkäthyl sich bildete. Ich brach das Ende der Röhre ab, liefs das gebildete Gas ausströmen, brachte eine neue Menge Jodäthyl in die Röhre und schmolz die capillare Oeffnung wieder zu. Das Zink war noch in Ueberschufs vorhanden. Die Röhre wurde nun während einiger Stunden in einem Wasserbad bei einer Temperatur von 100° erhalten. Bei dem Wiedereröffnen der Röhre entwich eine, obgleich geringe, Menge Gas, als Zeichen, dafs offenbar eine Zersetzung stattgefunden hatte. Diese konnte auf einer Einwirkung des Zinkäthyls auf das Jodäthyl beruhen, aber möglicherweise auch darauf, dafs selbst bei 100° das überschüssige Zink auf das Jodäthyl eingewirkt hatte, denn der Rückstand enthielt noch eine grofse Menge Zinkäthyl, welches mit Wasser stark aufbrauste. Ich wiederholte nun den Versuch mit der einzigen Abänderung, dafs ich die Röhre sogleich in das Wasserbad brachte. Nach einigen Stunden war das Jodäthyl verschwunden und das Zink mit einer krystallinischen Kruste überzogen; bei dem Oeffnen der Röhre unter Wasser entwich eine kleine Menge Gas, und der Rückstand enthielt eine grofse Menge Zinkäthyl. Hieraus geht hervor, dafs selbst bei 100° Zink auf das Jodäthyl einwirkt. Die Frage war nun, ob das so gebildete Zinkäthyl durch Jodäthyl bei höherer Temperatur zersetzt werde. Meine ersten Versuche waren ohne Erfolg. Ich nahm eine kleine Menge Zink und eine sehr grofse Menge Jodäthyl und setzte die zugeschmolzene Röhre während

mehrerer Stunden einer Temperatur von 100° aus, dann, ohne die Röhre zu öffnen, während mehrerer Stunden in einem Oelbad einer Temperatur von etwa 160°. Es entwich jetzt eine viel gröfsere Menge Gas, als nach dem Erwärmen auf 100°, aber der Rückstand brauste noch stark mit Wasser, und ich konnte auch in keiner Weise, selbst bei Anwendung sehr kleiner Mengen Zink, das Zinkäthyl ganz wegschaffen. Die Substanz, welche der höheren Temperatur ausgesetzt gewesen war, hatte indefs eine bedeutende Veränderung ihres Ansehens erlitten, da die Röhre voll von weifsen Krystallen war. Auch das Zinkäthyl hatte, nach der Menge des entweichenden Gases zu schliefsen, unzweifelhaft eine Einwirkung erlitten, obgleich nur theilweise. Es kam mir der Gedanke, die Ursache des Aufhörens der Einwirkung möge die seyn, dafs das Zinkäthyl, oder eine andere bei dem Versuche gebildete Substanz, in der umgebenden Flüssigkeit nicht hinlänglich löslich sey, und dafs die Einwirkung bei Anwendung einer andern Flüssigkeit eine andere seyn möge. Frankland hatte bereits gefunden, dafs Zinkäthyl in Aether löslich ist; Aether schien somit hier ein passendes Lösungsmittel zu seyn. Ich wiederholte also diese Versuche abermals mit einem grofsen Ueberschufs von Jodäthyl, aber mit Zusatz von etwa dem zweifachen Volum desselben an Aether. Der Versuch gelang vollkommen. Bei 100° verschwindet das Zink, unter Bildung von nur einer Spur von Gas und einer grofsen Menge von Zinkäthyl; eine kleine Menge fester Substanz, aber kein Zink, bleibt in der Röhre. Eine während mehrerer Stunden auf 100° erhitzte Röhre wurde nun in einem Oelbad auf 170° erhitzt; eine grofse Menge weifser Krystalle wurde abgeschieden und bei Oeffnung der Röhre unter Wasser wurde eine beträchtliche Menge Gas entwickelt; der Rückstand enthielt keine Spur von Zinkäthyl, da weder die Flüssigkeit, noch die feste Substanz mit Wasser brausten. Auf Aether für sich hat bei dieser Temperatur das Zink nicht die geringste Einwirkung.

In Frankland's Versuchen sind es zwei Arten, wie das Zink das Jodäthyl zersetzt; eine, wobei sich zwei Partikeln Aethyl vereinigen und Aethyl gebildet wird, und eine andere, wobei eins dieser Partikeln das andere zersetzt, unter Bildung von Aethylwasserstoff $C_4 H_5 H$ und ölbildendem Gas oder Acetylwasserstoff $C_4 H_3 H$. Die letztere Zersetzung können wir auffassen als beruhend auf einer Theilung des Wasserstoffs in der Substanz, in folgender Weise:

$$(J\,C_4\,H_3\underset{Zn}{H}\;\underset{Zn}{H}C_4\,H_5\,J) = C_4\,H_3H + C_4\,H_5H + 2\,J\,Zn.$$

Frankland hat in der That die Gegenwart von Aethyl in dem Gase nachgewiesen, welches bei Einwirkung von Zink auf Jodäthyl und Aether bei hoher Temperatur gebildet wird; aber doch schien es mir wichtig zu beweisen, dafs die Zersetzung nicht vollständig in der letztern Weise stattfand. Denn es war möglich, dafs die Einwirkung des Zinkäthyls auf Jodäthyl verschieden seyn möge von der des Zinks, und dafs die beständige Bildung von Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas grade auf dieser Einwirkung beruhen möge. Ich trocknete defshalb das Gas, behandelte es nach Frankland's Methode mit wasserfreier Schwefelsäure und Braunstein, und leitete den Versuch unter den von ihm angegebenen Vorsichtsmafsregeln. Nach den nöthigen Correctionen für Temperatur und Druck gab ein derartiger Versuch folgende Resultate: Totalvolum des Gases 39,78; Volum des Gases nach der Absorption durch SO_3 33,54; Volum des Gases nach der Absorption durch Alkohol 4,53. Dieses giebt für die Zusammensetzung des Gases unter der Annahme, dafs das von Schwefelsäure nicht absorbirte Gas ein Gemenge von Aethyl und Aethylwasserstoff sey:

Elayl	6,24
Aethyl und Aethylwasserstoff	29,01
Stickstoff	4,53
	39,78.

Es geht hieraus hervor, dafs nur eine sehr kleine Menge des Jodäthyls in dieser andern Weise zersetzt wurde. In Frankland's Versuch (ohne Aether) war das Verhältnifs des durch Alkokol absorbirten Gases zu dem Elayl wie 100 zu 28,6; in diesem Versuche war es wie 100 zu 21,5. Umstände haben mich bis jetzt verhindert, die Analyse dieses Gases zu vollenden; aber dieser Versuch, zusammen mit denen von Frankland, betrachte ich als entscheidend für die Art der Zersetzung.

Der nächste Schritt bei diesen Versuchen sollte die Zersetzung des Jodmethyls oder Jodamyls durch Zinkäthyl seyn, in welchem Falle die Bildung eines Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_2 H_3$, $C_4 H_5$ oder $C_{10} H_{11}$, $C_4 H_5$, Aethyl-Methyl oder Aethyl-Amyl, voraus zu vermuthen wäre *). Aethyl steht zu Aethylwasserstoff in derselben Beziehung, wie Aether zu Alkohol, und würde zu den oben genannten Kohlenwasserstoffen in derselben Beziehung stehen, wie gewöhnlicher Aether zu den von Williamson **) entdeckten Aetherarten. Die parallelen Reihen würden vollständig seyn :

H H	Wasserstoff	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$	O_2 Wasser
C_4H_5H	Aethylwasserstoff . .	$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$	O_2 Alkohol
$C_4H_5C_4 H_5$	Aethyl	$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\}$	O_2 Aether
$C_4H_5C_2 H_3$	Aethyl-Methyl (unbek.)	$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\}$	O_2 Aethyl-Methylat
$C_4H_5C_{10}H_{11}$	Aethyl-Amyl (unbek.)	$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\}$	O_2 Aethyl-Amylat.

*) Hofmann hat mir mitgetheilt, dafs er wirklich diesen Versuch mit Jodamyl angestellt hat, aber ohne Erfolg. Dieselben Ursachen indefs, welche die Zersetzung bei Anwendung von Jodäthyl verhindern, mögen hier ohne Zweifel noch stärker einwirken, da Jodamyl durch Zink nur sehr schwierig zersetzt wird. Wahrscheinlich wird das Jodamyl mit Aether gemischt viel leichter zersetzt werden. Ich kann kaum zweifeln, dafs sich die Methylverbindung leicht wird erhalten lassen.

**) Diese Annalen LXXVII, 37.

Ueber die Selencyanide;

von *William Crookes*,
Assistent am Royal College of Chemistry in London.

Wenn man den merkwürdigen Parallelismus betrachtet, welchen der Schwefel und das Selen in so vielen Beziehungen darbieten, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs sich unter den Verbindungen des Selens auch eine mit den Schwefelcyanverbindungen correspondirende Reihe von Körpern werde auffinden lassen. In der That erwähnt Berzelius *), dafs bei dem Schmelzen des Selens mit Ferrocyankalium ein Salz erhalten werde, welches das allgemeine Verhalten des Schwefelcyankaliums besitze, aber weniger beständig sey als diese Verbindung. Dieses Salz scheint indessen bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden zu seyn. Berzelius erwähnt nicht, dafs es jemals analysirt worden sey, und auch von andern Selencyaniden kennt man bis jetzt keine Untersuchung.

Dieser Umstand bewog mich, das Kaliumsalz von neuem darzustellen, um seine quantitative Zusammensetzung kennen zu lernen, und zu gleicher Zeit einige andere Selencyanverbindungen der genaueren Bestimmung ihres Charakters wegen zu studiren. Ich beginne die Mittheilung meiner Versuche mit der Darstellung und Analyse des Kaliumsalzes, welches den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung bildet.

Selencyankalium. — Dieses Salz wurde durch Schmelzen eines Theils Selen mit drei Theilen trocknem Ferrocyankalium in einer kleinen (deutschen) Glasretorte dargestellt. Die grünlich-schwarze zerfliefsliche Masse wurde schnell zerbrochen und in absoluten Alkohol gebracht, mit welchem sie einige Tage

---

*) Traité III, 105.

digerirt wurde. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Lösung filtrirt und der Rückstand, der hauptsächlich aus Kohlenstoffeisen mit etwas Seleneisen bestand, mit absolutem Alkohol wohl ausgewaschen. Durch das Filtrat wurde ein Strom von Kohlensäure geleitet, um das lösliche Cyankalium und cyansaure Kali in doppelt-kohlensaures Salz zu verwandeln, welches in absolutem Alkohol nicht löslich ist *). Aus dem Filtrat wurde der Alkohol mit der Cyanwasserstoffsäure und der Cyansäure und ihren Zersetzungsproducten abdestillirt. Der Rückstand dieser Destillation, welcher etwas freies Selen enthielt, wurde mit Wasser behandelt, und der wässerige Auszug über Schwefelsäure im leeren Raum abgedampft.

Das Selencyankalium erscheint als eine Masse von nadelförmigen Krystallen, ähnlich der correspondirenden Schwefelcyanverbindung; es ist sehr zerfliefslich und wird von fast allen Säuren unter Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure und Bildung eines Niederschlags von Selen zersetzt. Es reagirt stark alkalisch, und bewirkt beim Auflösen in Wasser eine bedeutende Erniedrigung der Temperatur. In einem verschlossenen Gefäfse erhitzt, schmilzt es noch unter der Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; wenn Luft hinzutritt, wird es indessen bei wenig über 100° zersetzt.

Das Kalium wurde durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, Verdampfen des Filtrats zur Trockne und darauf folgen-

---

*) Um über die vollständige Zersetzung des Cyankaliums durch Kohlensäure sicher zu seyn, löste ich einen halben Gramm dieses Salzes, welches etwas cyansaures Kali enthielt, in absolutem Alkohol und leitete etwa eine halbe Stunde lang einen raschen Strom trockner Kohlensäure durch die Lösung. Ich erhielt einen reichlichen Niederschlag von doppelt-kohlensaurem Kali, und das zur Trockne verdampfte Filtrat hinterliefs einen schwachen Rückstand, welcher bei Rothglühhitze vollständig verschwand.

des Erhitzen bis zu schwachem Rothglühen als Chlorkalium bestimmt. Die Bestimmung des Selens wurde zuerst durch Fällen einer Lösung des Salzes mit Salzsäure versucht, allein da bei dieser Methode nicht alles Selen erhalten wurde, indem ein Theil in der Form von Selenwasserstoffsäure wegging, so schmolz ich zuletzt das Kaliumsalz mit einem Ueberschufs von Salpeter und bestimmte das Selen als selensauren Baryt.

Die Analyse ergab folgende Resultate :

I. 0,3625 Grm. des bei 100° getrockneten Selencyankaliums gaben bei dem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure 0,187 Grm. Chlorkalium und 0,198 Grm. Selen.

II. 0,4255 Grm. des Salzes gaben nach dem Schmelzen mit Salpeter 0,8276 Grm. selensauren Baryt.

Dieses macht in 100 Theilen :

	I.	II.
Kalium	27,00	—
Selen	54,62	54,88

entsprechend der Formel $K\ C_2\ N\ Se_2 = K\ Csey$.

		berechnet		Mittel d. Versuche
1 Aeq.	Kalium	39,00	27,05	27,00
1 „	Cyan	26,00	18,05	—
2 „	Selen	79,14	54,90	54,75
1 „	Selencyankalium	144,14	100,00.	

Die Bildung des Selencyankaliums beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Selen wird durch folgende Gleichung ausgedrückt :

$$K_2\ Cfy + 4\ Se = 2\ K\ C_2\ N\ Se_2 + Fe\ C_2 + N.$$

Die Untersuchung des in der Retorte bleibenden Rückstandes ergab, dafs derselbe neben unzersetzt gebliebenem Ferrocyankalium hauptsächlich aus Kohlenstoffeisen bestand, und nur Spuren von Selen enthielt. Berzelius *) giebt an, dafs das

*) Traité III, 105.

im Verlaufe des Processes entwickelte Stickgas mit dem Dampfe von Selenkohlenstoff vermischt sey. Die Bildung dieser letzteren Verbindung rührt offenbar von der Einwirkung eines Ueberschusses von Selen auf das zurückbleibende Kohlenstoffeisen her, dessen beide Bestandtheile bei hoher Temperatur mit Selen verbunden worden seyn konnten. Das bei meinen Versuchen entwickelte Gas enthielt keine Spur von Selenkohlenstoff, wenigstens gelang es mir nicht etwas davon zu condensiren; auch ist es nicht wahrscheinlich, dafs sich diese Verbindung hier hätte bilden können, da ich aus ökonomischen Gründen immer einen grofsen Ueberschufs von Ferrocyankalium im Verhältnifs zu dem Selen anwandte.

Die obige Gleichung verlangt 1,16 Theile Ferrocyankalium auf 1 Selen; ich habe schon erwähnt, dafs ich die beiden Substanzen in dem Verhältnifs wie 3 zu 1 zusammenschmolz.

Selencyansilber. — Dieses Salz wird als Niederschlag erhalten, wenn man einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Selencyankalium zusetzt. Auf diese Art dargestellt, gleich es dem Chlorsilber im Ansehen. Schön krystallinisch erhält man es, wenn man der Silberlösung vorher einen Ueberschufs von Ammoniak zusetzt; es wird dann in kleinen Krystallen niedergeschlagen, die genau das Ansehen von Atlas haben. Das Salz wird an dem Licht leicht schwarz, ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in Ammoniak und in kalten verdünnten Säuren; mit starken Säuren gekocht, wird es augenblicklich zersetzt, und wenn man nicht eine oxydirende Säure genommen hat, so entsteht ein Niederschlag von Selen. Das in diesem Salze enthaltene Silber wurde durch Erhitzen mit Salzsäure, der einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren, als Chlorsilber bestimmt. Aus dem Filtrat wurde das Selen durch schweflige Säure und Ammoniak gefällt.

I. 0,3172 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,2115 Grm. Chlorsilber.

II. 0,4464 Grm. des Silbersalzes gaben 0,2985 Grm. Chlorsilber und 0,1656 Grm. Selen.

Dieses macht in 100 Theilen :

	I.	II.
Silber	50,18	50,31
Selen	—	37,09

entsprechend der Formel Ag C_2 N Se_2 = Ag Csey.

		berechnet		Mittel d. Versuche
1 Aeq.	Silber	108,00	50,06	50,24
1 „	Cyan	26,00	12,81	—
2 „	Selen	79,14	37,13	37,09
1 „	Selencyansilber	213,14	100,00.	

Selencyanblei. — Setzt man essigsaures Bleioxyd zu einer Lösung von Selencyankalium, so schlägt sich eine citrongelbe Verbindung nieder. Sie löst sich in siedendem Wasser, wobei ein kleiner Theil zersetzt wird; die filtrirte Lösung verhält sich gegen Lackmuspapier neutral und setzt beim Abkühlen schöne citronfarbige Nadeln ab, die in Alkohol unlöslich sind. Man kann dieses Salz einer Temperatur von 100° C. aussetzen, ohne dafs Zersetzung eintritt, allein wenn es feucht *ist*, nimmt es eine blafsrothe Färbung an. Die Krystalle sind aufserordentlich leicht.

Das Blei wurde durch Erhitzen einer Portion des Salzes mit Schwefelsäure in einem Tiegel bestimmt, wodurch es vollständig in schwefelsaures Salz verwandelt wird. Der Kohlenstoff wurde auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

I. 0,1735 Grm. des bei 100° getrockneten Selencyanbleis gaben 0,125 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

II. 0,6235 Grm. des Salzes gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1309 Grm. Kohlensäure.

Auf 100 Theile berechnet :

	I.	II.
Blei	49,22	—
Kohlenstoff	—	5,72.

Die Formel Pb C_2 NSe_2 = Pb Csey verlangt folgende Werthe :

			berechnet		gefunden
1	Aeq.	Blei	103,56	49,62	49,22
2	„	Selen	79,14	37,92	—
2	„	Kohlenstoff	12,00	5,75	5,72
1	„	Stickstoff	14,00	6,71	—
1	„	Selencyanblei	208,70	100,00.	

Selencyanquecksilber - Quecksilberchlorid. — Man erhält diesen schönen Körper, wenn man dem Selencyankalium einen Ueberschufs von Quecksilberchlorid zusetzt. Arbeitet man mit sehr concentrirten Lösungen, so wird das Ganze sogleich fest und bildet eine filzähnliche Masse von gelblichen Krystallen. Diese wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Die Krystalle dieses Doppelsalzes sind in kaltem Wasser schwach löslich, etwas leichter in heifsem; sie sind sehr leicht löslich in Alkohol und verdünnter Salzsäure; es scheint indessen, als wenn die Lösung in letzterer nicht ohne Zersetzung vor sich gehe, denn wenn man sie einige Zeit stehen läfst, so schlägt sich Selen nieder. Von Salpetersäure und Salpetersalzsäure werden die Krystalle vollständig gelöst und das freiwerdende Selen wird sogleich oxydirt. Die Krystalle sind wasserfrei und können ohne Zersetzung auf 100° C. erhitzt werden; bei einer wenig höheren Temperatur zersetzen sie sich, wobei sie aufserordentlich aufschwellen.

Die Bestimmung des Quecksilbers geschah durch Auflösen des Salzes in heifser verdünnter Salzsäure und Fällen des Filtrats durch Schwefelwasserstoff. Das Chlor wurde nach Lösung des Salzes in starker Salpetersäure und Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd als Chlorsilber bestimmt. Eine Portion diente zur Bestimmung des Chlors und des Selens, indem ich eine gewisse Menge mit Salpeter und kohlensaurem Natron schmolz und das Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd fällte; der Ueber-

schufs an Silber wurde durch Salzsäure entfernt und die Selensäure mit Chlorbarium niedergeschlagen.

I. 0,259 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,1755 Grm. Schwefelquecksilber.

II. 0,4673 Grm. des Doppelsalzes gaben 0,3173 Grm. Schwefelquecksilber.

III. 0,5625 Grm. des Salzes gaben 0,2364 Grm. Chlorsilber und 0,477 Grm. selensauren Baryt.

IV. 0,4425 Grm. des Salzes gaben 0,1855 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Quecksilber	58,41	58,53	—	—
Chlor	—	—	10,38	10,37
Selen	—	—	23,93	—

entsprechend der Formel Hg C_2 N Se_2, HgCl, welche der Ausdruck für eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Selencyanquecksilber und Quecksilberchlorid ist.

		berechnet		Mittel der Versuche
2 Aeq.	Quecksilber	200,00	58,71	58,47
1 „	Cyan	26,00	7,64	—
2 „	Selen	79,14	23,23	23,93
1 „	Chlor	35,50	10,42	10,38
1 „	des Doppelsalzes	340,64	100,00.	

Alle meine Versuche, das einfache Selencyanquecksilber darzustellen, führten bis jetzt zu keinem Resultate. Ich erhielt bei wiederholten Darstellungen immer nur die Doppelverbindung.

Da ich zu erfahren wünschte, ob das Schwefelcyankalium ein ähnliches Verhalten mit Quecksilberchlorid darbieten würde, setzte ich dieses letztere Salz im Ueberschufs zu Schwefelcyankalium und erhielt dabei einen voluminösen Niederschlag von nadelförmigen Krystallen. Sie besafsen etwa dieselbe Löslichkeit in Wasser, Alkohol und verdünnter Salzsäure, wie die Selenverbindung, allein es war mir nicht möglich, weder vor

noch nach der Krystallisation aus Alkohol, eine Spur von Chlor darin zu entdecken.

I. 0,3685 Grm. Substanz gaben 0,2693 Grm. Schwefelquecksilber.

II. 0,3877 Grm. Substanz gaben 0,2831 Grm. Schwefelquecksilber.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Quecksilber	62,99	62,93

entsprechend der Formel Hg C_2 N S_2 = Hg Csy.

		berechnet		Mittel d. Versuche
1	Aeq. Quecksilber	100,00	63,29	62,96
1	„ Schwefelcyan	58,00	36,71	—
1	„ des Quecksilbersalzes	158,00	100,00.	

Diese Zahlen zeigen, dafs das untersuchte Salz einfaches Schwefelcyanquecksilber war, was bis hierher noch nicht analysirt worden ist, und es geht daraus hervor, dafs Schwefelcyankalium und Selencyankalium zu Quecksilberchlorid ein verschiedenes Verhalten zeigen.

Selencyanwasserstoffsäure. — Suspendirt man fein zertheiltes Selencyanblei in einer erwärmten wässerigen Lösung desselben Salzes und leitet einen raschen Strom Schwefelwasserstoffgas hindurch, so erhält man Selencyanwasserstoffsäure in Lösung. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit mufs zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs bis fast auf ihren Siedepunkt erhitzt und dann abermals filtrirt werden, um eine kleine Quantität gefälltes Selen davon zu trennen. Die so dargestellte Lösung ist sehr sauer, und wird durch Kochen und Stehen an der Luft leicht zersetzt. Sie läfst sich ohne Zersetzung selbst im leeren Raume über Schwefelsäure nicht concentriren; fast alle Säuren bringen damit eine augenblickliche Fällung von Selen hervor und es bleibt Cyanwasserstoffsäure in Lösung. Die Selencyanwasserstoffsäure löst

Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung und verdrängt die Kohlensäure aus ihren Salzen. Alle ihre Salze können auf dem Wege directer Verbindung dargestellt werden.

Da die freie Säure nur in Lösung existirt, so konnte die Analyse nicht gemacht werden; indessen berechtigt die Zusammensetzung der beschriebenen Verbindungen und die Analogie der Schwefelcyanwasserstoffsäure zur Annahme der Formel:

$$H\ C_2\ N\ Se_2 = H\ Csey$$

und wir haben daher folgende Reihe:

Selencyanwasserstoffsäure	H Csey
Kaliumsalz	K Csey
Silbersalz	Ag Csey
Bleisalz	Pb Csey
Quecksilberdoppelsalz	Hg Csey + HgCl.

Die jetzt folgenden Verbindungen wurden nur qualitativ analysirt.

Selencyannatrium wurde durch Neutralisation der freien Säure dargestellt, ist alkalisch und sehr löslich. Es krystallisirt im Vacuo in kleinen blättrigen Krystallen.

Selencyanammonium wurde auf dieselbe Weise dargestellt; es setzt sich in sehr kleinen Nadeln ab, die denen des Kaliumsalzes ähnlich sind. Dieses Salz ist leicht zerfliefslich.

Selencyanbarium. Dieses Salz wurde erhalten, indem man kohlensauren Baryt in der Säure löste und die Lösung im leeren Raume über Schwefelsäure concentrirte. Ich konnte es nicht in einer bestimmten krystallinischen Form erhalten.

Selencyanstrontium wurde wie das Bariumsalz dargestellt; es krystallisirt in deutlich begränzten Prismen.

Selencyancalcium wurde auf dieselbe Weise wie die beiden vorigen Salze dargestellt; es krystallisirt in sternförmigen Gruppen von Nadeln.

Selencyanmagnesium trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, anscheinend ohne krystallinische Structur.

Selencyanzink. Dieses Salz erhält man durch Lösung des Metalls oder seines Oxyds in Selencyanwasserstoffsäure; es bildet Gruppen von prismatischen Nadeln, die nicht zerfliefslich sind.

Selencyaneisen. Es gelang mir, wegen der räsch eintretenden Zersetzung der Salze der Selencyanwasserstoffsäure, wenn sie mit stärkeren Säuren in Berührung kommen, niemals, durch doppelte Zersetzung mit Eisenoxydsalzen eine Färbung zu erhalten. Auch bei der Behandlung des Eisenoxyds mit Selencyanwasserstoffsäure hatte ich keinen Erfolg, indem sogleich Selen gefällt wurde. Ich erhielt indessen das Eisensalz durch einen Zufall, bei der Darstellung von Selencyankalium durch Glühen von Selen mit Ferrocyankalium. Die durch die Schmelzung erhaltene Masse wurde in einem wohl verschlosse- Kolben mit absolutem Alkohol behandelt, und es fand sich bei dem Filtriren, dafs die Flüssigkeit eine tief blutrothe Farbe angenommen hatte, welche beim Zutritt der Luft unter Abscheidung von Selen bald wieder verschwand. Zu andern Zeiten erhielt ich nie eine Färbung, indem das Eisen immer als ein schwarzes Pulver, hauptsächlich aus Kohlenstoffeisen bestehend, zurückblieb.

Selencyankupfer. Beim Zusammenbringen von Selencyankalium mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhält man einen bräunlichen Niederschlag, der wahrscheinlich aus einer Selencyanverbindung besteht. Es gelang mir nicht, diesen Niederschlag in einem zur Analyse geeigneten Zustande zu erhalten, da er sich, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abgabe von Selenwasserstoffsäure, rasch in schwarzes Selenkupfer verwandelte.

Ich kann diese Abhandlung nicht schliefsen, ohne zu erwähnen, wie sehr ich mich Hrn. Professor Hofmann für die

Ueberlassung einer so grofsen Quantität Selen sowohl, als für seinen Rath und Beistand während des Verlaufs dieser Arbeit verpflichtet fühle.

Ueber das Propion, das Keton der Propionsäure;

von *Reginald J. Morley.*

Die verhältnifsmäfsig späte Entdeckung der Propionsäure (Metacetonsäure) und die grofse Schwierigkeit, mit welcher die Darstellung dieser Verbindung verknüpft ist, haben bis jetzt ein genaueres Studium ihrer Zersetzungsproducte verhindert, obgleich diese als Abkömmlinge des ersten Gliedes der Reihe $C_n H_n O_4$, in welchem der Character der fetten Säuren deutlich ausgeprägt ist, nicht ohne Interesse sind. Die schöne Methode der Darstellung dieser Säure, welche wir seit der Eröffnung eines Weges von den Alkoholen zu den Säuren, die eine Stufe höher als jene in der Reihe stehen, besitzen, wird ohne Zweifel dazu beitragen, die in der Geschichte jener Substanzen noch vorhandene Lücke auszufüllen.

Die folgenden Blätter enthalten einige Bemerkungen in Bezug auf ein Glied der Familie der Propionsäure, welches bis jetzt, wenn es überhaupt schon dargestellt ist, doch nicht direct aus dieser Säure abgeleitet wurde; ich meine den dem Aceton entsprechenden Körper, das *Propion.*

Fast zehn Jahre vor der Entdeckung der Propionsäure durch Gottlieb *) erhielt Fremy **), während er die Producte der Einwirkung des Kalkhydrats auf Zucker, Stärke und

---

*) Diese Annalen LII, 121.

**) Ann. chim. phys. [2] LIX, 6.

Gummi studirte, unter andern Producten eine ölige Flüssigkeit, deren Analyse ihn auf die Formel

$$C_6\ H_5\ O\ =\ 2\ \text{Vol. Dampf}$$

führte und für welche er, gestützt auf eine gewisse Analogie mit dem Aceton, den Namen *Metaceton* annahm. Als Gottlieb die Propionsäure fand, liefs sich eine enge Beziehung dieser Säure zu Fremy's Metaceton auf die Vergleichung ihrer Formeln :

$$C_6\ H_5\ O\ \text{Metaceton}$$
$$HO,\ C_6\ H_5\ O_3\ \text{Propionsäure}$$

und auf die Analogie der Processe, welchen beide ihre Bildung verdankten, indem die letztere durch die Einwirkung von Kalihydrat auf Rohrzucker erhalten wurde, leicht begründen. Auf Grund dieses Verhältnisses untersuchte Gottlieb das Verhalten des Metacetons gegen Oxydationsmittel, und fand, dafs sich neben Essigsäure und Kohlensäure die Säure $C_6\ H_6\ O_4$ leicht daraus darstellen lasse, und dafs die Behandlung des Metacetons mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure in der That der bessere Procefs zur Darstellung dieser Säure sey, und er nannte sie demzufolge unglücklicher Weise Metacetonsäure oder Metacetsäure, welcher Name erst neuerdings durch die jetzt allgemein angenommene Benennung „Propionsäure" ersetzt wurde.

Noch später fand sich Chancel *) bei Gelegenheit seiner werthvollen Arbeit über die Natur der Ketone im Allgemeinen bewogen, die Genauigkeit der Analyse Fremy's zu bezweifeln, da sie zur Zeit einer verhältnifsmäfsig noch frühen Stufe der Entwicklung der organischen Chemie angestellt war. Er nahm an, das Fremy's Metaceton das wahre Keton der Propionsäure sey, und dafs sich seine Constitution entweder durch die Formel :

---

*) Compt. rend. XX, 1882; XXI, 908.

$$C_5 H_5 O = 2 \text{ Vol. Dampf},$$

oder nach der Art, wie er diese Substanzen *) betrachtet,

$$C_{10} H_{10} O_2 = 4 \text{ Vol. Dampf}$$

ausdrücken lasse, und unterstützte diese Ansicht vorzugsweise durch Gottlieb's Beobachtung, dafs, wie schon erwähnt, das Metaceton durch Oxydationsmittel in Propionsäure, Essigsäure und Kohlensäure verwandelt werde, ein Verhalten, durch welches dieser Körper dem Aceton, das bei ähnlicher Behandlung Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure giebt, analog ist.

Wenn wir die Schwierigkeit betrachten, mit der die Reinigung von solchen Substanzen verknüpft ist, die durch die unregelmäfsigen Processe zerstörender Destillation erhalten wurden — eine Schwierigkeit, welche Fremy selbst nicht unterschätzte und für welche Chancel **) durch seine späteren Versuche die Aufmerksamkeit wieder rege machte —, so können wir der schon erwähnten Annahme desselben eine gewisse Wahrscheinlichkeit nicht absprechen. Auf der andern Seite wird sie wieder zweifelhaft, wenn man die Verschiedenheit zwischen dem beobachteten (84° C.) und dem theoretischen (100° C.) Siedepunct des Propions berücksichtigt, worauf Brazier und Gofsleth***) zuerst aufmerksam gemacht haben; ferner wenn man die grofse Differenz zwischen den Procentgehalten, welche beide Formeln verlangen, in Betracht zieht,

	Fremy's Formel $C_6 H_5 O$	Chancel's Formel $C_5 H_5 O$
Kohlenstoff	73,47	69,76
Wasserstoff	10,20	11,62
Sauerstoff	16,33	18,62,

---

*) Vergleiche Brazier und Gofsleth über Capron- und Oenanthylsäure; diese Annalen LXXV, 261.

**) J. Pharm. XIII, 471.

***) Diese Annalen LXXV, 264.

und vor Allem, wenn man bedenkt, dafs Cahours *), dessen analytische Fertigkeit und Genauigkeit allgemein anerkannt ist, bei seiner Arbeit über die bei der Destillation des Holzes erhaltenen flüchtigen Oele, eine Verbindung gefunden hat, welche genau die Zusammensetzung und die Eigenschaften von Fremy's Metaceton besitzt.

Diese Angaben sind hinreichend, um zu zeigen, dafs die Geschichte des Metacetons noch lange nicht aufgeklärt ist und dafs es fernerer Untersuchungen bedarf, um zu erfahren, ob Fremy's Metaceton nur ein Gemenge ist, welches unter Anderem Propion enthält, oder ob es eine bestimmte Verbindung ist, die, mit dem wahren Propion nahe verwandt, sich in ihrer Zusammensetzung von demselben unterscheidet.

Um zur Aufklärung dieser Frage etwas beizutragen, versuchte ich auf den Rath Hofmann's, das Propion nach einer Methode darzustellen, nach welcher diese Verbindung rein würde erhalten werden können, nämlich indem ich propionsauren Baryt dem Einflufs einer höheren Temperatur unterwarf. Die hierbei angewandte Propionsäure war nach der von Frankland und Kolbe **) angegebenen Methode mit den von Brazier und Gofsleth ***) für die Darstellung der Capronsäure angenommenen geringen Modificationen dargestellt.

Ich will hier nur erwähnen, dafs die Zersetzung, welche bei der Darstellung des Cyanäthyls stattfindet, wenn man das schwefelweinsaure Kali mit Cyankalium destillirt (die zweite Operation bei dem Processe), keineswegs auf die Erzeugung von Cyanäthyl und schwefelsaurem Kali beschränkt ist, indem während des Vorganges Dämpfe von dem unerträglichsten Geruche entwickelt werden und die Condensationsröhre mit einer

*) Chem. Soc. Qu. J. III, 183.

**) Diese Annalen LXV, 288.

***) Ebendaselbst LXXV, 249.

hellgelben amorphen Masse eingefafst ist, welche mit Salzsäure behandelt den Geruch von Cyansäure entwickelt.

Das bei dem Kochen des Cyanäthyls mit einer alkoholischen Lösung von Kali gebildete propionsaure Kali wurde mit Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen; die übergehende Propionsäure sammelte sich in der Vorlage in Gestalt einer öligen Schicht; sie war mit wenig Wasser nicht mischbar, verschwand aber bei starker Verdünnung. Der Geruch dieser Substanz ist kaum von dem der Essigsäure zu unterscheiden und sie giebt mit Eisenoxyd die charakteristische rothe Färbung dieser letzteren.

Um die Identität der Säure festzustellen, wurde eine Portion in das Ammoniaksalz und dann in das Silbersalz verwandelt; das letztere war weifs, krystallinisch, ziemlich leicht löslich in der Kälte, aber viel leichter und unter gleichzeitiger Zersetzung in siedendem Wasser. Die Analyse ergab auf 5,06 Gran des Silbersalzes 3,03 Gran Silber = 59,88 pC.

Die Formel Ag, $C_6 H_5 O_4$ verlangt 59,66 pC. Silber.

Nachdem man sich so von der Reinheit der Säure überzeugt hatte, wurde das Uebrige durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt und Abdampfen in ein Barytsalz verwandelt. Dieses Salz krystallisirt sehr schön, und rechtfertigt den Namen der Propionsäure durch sein etwas fettiges Ansehen. Im Wasserbad getrocknet läfst es sich leicht in ein Pulver verwandeln.

Der trocknen Destillation unterworfen (was sich in Florentiner Kolben, die man schief auf ein feines Drahtnetz über einem Gasbrenner legt, leicht ausführen läfst), ging eine braune Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch über; diese wurde mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt, wobei sie mit hellgelber Farbe überdestillirte. Die auf diese Art gereinigte Substanz fing bei 80° C. an zu sieden, aber der Siedepunkt stieg rasch auf 100° C. und zwischen diesen beiden Temperaturen ging eine sehr kleine Menge über; die Destillation war vollendet,

noch ehe das Thermometer 108° C. erreicht hatte. Bei der Rectification desjenigen Theiles, welcher zwischen 100° und 105° C. übergegangen war, begann die Flüssigkeit bei 98° C. zu sieden und bei 100° wurde der Siedepunkt constant gefunden.

Die Verbrennung des bei 100° Aufgefangenen mit Kupferoxyd und oxydirten Kupferdrehspänen gab folgende Resultate :

I. 3,08 Gran der Substanz gaben 7,82 Gran CO_2 und 3,32 Gran HO.
II. 2,78 „ „ „ „ 7,08 „ CO_2 „ 2,93 „ HO.

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$C_5\ H_5\ O = 2 \text{ Vol. Dampf}$$
$$\text{oder } C_{10}\ H_{10}\ O_2 = 4 \text{ „ „}$$

		berechnet		gefunden, Mittel
5 Aeq.	Kohlenstoff	30	69,76	69,34
5 „	Wasserstoff	5	11,62	11,83
1 „	Sauerstoff	8	18,62	—
		43	100,00.	

In dem durch die Destillation des propionsauren Baryts erzeugten Körper haben wir also das wahre Propion, dessen Bildungsweise der des Acetons analog ist und sich durch folgende Gleichung ausdrücken läfst :

$$\underbrace{Ba\ C_6\ H_5\ O_4}_{\text{Propionsaurer Baryt}} = \underbrace{C_5\ H_5\ O}_{\text{Propion.}} + Ba\ CO_3$$

Das reine Propion ist eine farblose oder blafsgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch und leichter als Wasser, mit dem es sich nicht vermischen läfst. Diese letztere Eigenschaft unterscheidet diese Verbindung wesentlich von dem Aceton und charakterisirt sie zugleich unzweideutig als einen Abkömmling einer fetten Säure. Das Propion ist in jedem Verhältnifs mit Alkohol und Aether mischbar. Es ist leicht entzündlich und brennt mit einer blassen blauen Flamme, ohne Kohle auszuscheiden.

Der Siedepunct dieser Flüssigkeit ist nicht weniger als 16° höher, als der von Fremy an dem Metaceton beobachtete, und ist von besonderem Interesse, insofern er genau dem aus der

Theorie abgeleiteten entspricht. Das Propion ist das Mittelglied zwischen den Ketonen der Essigsäure und der Buttersäure, und man kann daher vermuthen, dafs sein Siedepunkt von denen seiner Nachbarn in dem System gleich weit abstehen werde. Dieses ist in der That der Fall, wie man aus folgender Vergleichung sehen kann :

		Siedepunkte	
Aceton	$C_3 H_3 O$	56° C.	Diff. 44.
Propion	$C_5 H_5 O$	100° C.	Diff. 44.
Butyron	$C_7 H_7 O$	144° C.	

Nehmen wir die Formeln an, welche 4 Volumina Dampf repräsentiren, so kommen die Differenzen der Siedepunkte den bei den Körpern, deren Zusammensetzung um $C_2 H_2$ differirt, gewöhnlich beobachteten ebenfalls sehr nahe :

		Siedepunkte		
Aceton	$C_6 H_6 O_2$	56° C.	$C_4H_4 = 2\ C_2H_2$	$44 = 2 \times 22.$
Propion	$C_{10}H_{10}O_2$	100° C.	$C_4H_4 = 2\ C_2H_2$	$44 = 2 \times 22.$
Butyron	$C_{14}H_{14}O_2$	144° C.		

Es bleibt uns jetzt noch das Verhalten des Propions zu Oxydationsmitteln zu untersuchen, um für oder gegen Chancel's Ansicht über die Constitution der Ketone, in Bezug auf welche ich auf die Abhandlung von Brazier und Gofsleth verweise, neue Belege zu erhalten. Dieser Ansicht gemäfs wäre die Constitution des Propions :

$$C_{10}\ H_{10}\ O_2 = C_6\ H_6\ O_2 + C_4\ H_4$$

und dasselbe müfste bei der Oxydation Propionsäure und Essigsäure geben.

Verhalten des Propions zu Salpetersäure.

Das Propion wurde in kleinen Portionen zu rauchender Salpetersäure gesetzt, und verursachte dabei eine sehr heftige Entwicklung von rothen Dämpfen; nachdem vollkommene Ruhe eingetreten war, wurde die Flüssigkeit mit Wasser im Ueber-

zeigten ebenfalls zerstörende Wirkung, welche indeſs hauptsächlich der alkalischen Reaction der gebrannten Magnesia zuzuschreiben seyn dürfte, indem diese wegen ihrer schwachen Verwandtschaft zur Kohlensäure mehrere Monate lang ungeachtet des Zutritts der Luft im kaustischen Zustande verbleibt. Diesen Beobachtungen entgegengesetzt behauptet Giobert*), daſs die kohlensaure Magnesia sogar einen günstigen Einfluſs auf die Vegetation ausübe, indem sie den kohlensauren Kalk ersetzen und auch in die Constitution der Pflanze übergehen könne. Hierfür spricht, daſs in manchen Pflanzenaschen Magnesia in nicht unbedeutender Menge angetroffen wird, und daſs in verschiedenen Gegenden, z. B. in Piemont, das Doppelsalz von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia einen fruchtbaren cultivirten Boden ausmacht. Diese Ansicht wird noch bestätigt durch Davy's **) Versuche, welcher reine kohlensaure Magnesia auf Gras und auch auf Saaten von Weizen uud Gerste ausstreute, ohne daſs die Pflanzen davon nachtheilig afficirt worden wären. Der Umstand, daſs die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, welche Boussingault***) als Düngmittel angewendet hat, den Pflanzenwachsthum befördere, scheint ausschlieſslich dem Gehalte an Phosphorsäure und Ammoniak zugeschrieben werden zu müssen.

Endlich hat noch Runge mehrere Monate hindurch ein Exemplar von Mimosa pudica mit einer sehr verdünnten Auflösung von essigsaurer Magnesia begossen und nicht gefunden, daſs es ihr nachtheilig war. Unter diesen Verhältnissen schien es mir nicht überflüssig, den Gegenstand einer neuen Bearbeitung zu unterstellen. Die Versuche hatten den doppelten Zweck:

1) die Wirkung der kohlensauren Magnesia auf das Keimen und

---

*) J. d. Pharmacie XXV, 32. 1839.

**) Agriculturchemie S. 373.

***) Compt. rend. XXI, 722.

2) auf das Wachsthum und Gedeihen der schon gebildeten Pflanze kennen zu lernen.

I.

a) In reine kohlensaure Magnesia wurden Kressensamen gesäet, dieselben mit einer dünnen Schichte kohlensaurer Magnesia überstreut, und stark begossen mit destillirtem Wasser. Es zeigte sich auch nach Verlauf einiger Tage durchaus keine Entwicklung des Keims. Die kohlensaure Magnesia war ungeachtet des mehrmaligen Begiefsens in eine compacte Masse übergegangen, woraus hervorgeht, dafs hier eine grofse Menge Wasser absorbirt worden war.

b) Kohlensaure Magnesia wurde mit destillirtem Wasser in einem Porcellanmörser umgerührt und so viel Wasser hinzugesetzt, bis sie einen dünnen Brei darstellte, und in diesem Zustande durch Ersetzen des verdampften Wassers mehrere Tage erhalten. In diesen beinahe dünnflüssigen Boden Kresse gesäet zeigte sich allerdings ein schwaches Keimen nach 3—4 Tagen. Allein ungeachtet starken Begiefsens fand eine so bedeutende Volumverminderung des Bodens statt, dafs die kohlensaure Magnesia als ein fester Kuchen beim Umkehren des Blumentopfes herausfiel und die Wurzeln der jungen Pflanzen nicht in die Tiefe eindringen konnten, wefshalb auch die Keime bald abstarben, ohne weitere Entwicklung der Pflanze.

c) Kohlensaure Magnesia wurde mit dem gleichen Gewichte Glaspulver vermengt und mit Kressensamen besäet. Es fand in der gewöhnlichen Zeit (nach 24 Stunden) die regelmäfsige Keimung statt und die darauf folgende normale Entwicklung der Pflanze. Derselbe Fall tritt ein, wenn Kressensamen auf einen Boden aus gleichen Theilen kohlensaurer Magnesia und Gartenerde bestehend gesäet wird.

d) Gewundener Platindraht wurde mit kohlensaurer Magnesia umgeben, so dafs der Zusammenhang des Bodens auf al'

Stellen unterbrochen war, und mit Kressensamen besäet. Auch hier trat Keimen und Wachsthum ein.

e) In fein gepulvertem natürlichem Dolomit ging die Keimung erst nach vier Tagen vor sich, und es folgte, wenn auch nicht eine verkümmerte, doch eine verzögerte Entwicklung.

f) In grünem und schwarzem Serpentin, welcher bekanntlich Magnesia mit Kieselsäure verbunden enthält, ging die Keimung in der gewöhnlichen Zeit und normal vor sich.

g) Kohlensaure Magnesia wurde statt mit destillirtem mit kohlensäurehaltigem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit Kressensamen besäet. Nachdem das Begiefsen der Samen einige Tage mit demselben kohlensäurehaltigen Wasser fortgesetzt war, fand ein schwaches Keimen statt, welches indefs bald wieder aufhörte, wie diefs im Versuch b) beschrieben ist.

II.

a) Kressenpflanzen, die sich in einem Thongefäfse mit Gartenerde entwickelt hatten, wurden mit kohlensaurer Magnesia dicht überstreut, so dafs die ganze Oberfläche des Bodens damit bedeckt war. Auch nach mehreren Wochen zeigte sich kein Unterschied in der Ueppigkeit der Vegetation.

b) Derselbe Versuch wurde in gröfserem Mafsstabe wiederholt, indem auf Grasboden kohlensaure Magnesia verbreitet wurde, so dafs die Oberfläche ganz weifs war. Das Bestreuen mit kohlensaurer Magnesia geschah 6 Wochen hindurch wöchentlich einmal, allein die Pflanzen hatten davon nicht den mindesten Nachtheil.

c) Wird eine Pflanze mit einer concentrirten Auflösung eines Magnesiasalzes begossen, so beginnt das Verwelken nach einigen Tagen. Diefs ist jedoch nicht der specifischen Wirkung der Magnesia zuzuschreiben, sondern es ist diefs mit einem jeden auch noch so indifferenten Salze der Fall, wenn es den Pflanzen ausschliefslich in zu grofser Menge dargeboten wird. Es ist

schon früher beobachtet worden *), dafs Chlormagnesium, Salpeter und Jodkalium aus ihren Auflösungen durch Pflanzen, die man in dieselben hineinstellt, absorbirt werden und das baldige Absterben der letzteren bewirken. Diese früheren Versuche sind mit Auflösungen vorgenommen worden, die auf 1 Theil Salz 30 Theile Wasser enthielten. Indessen zeigt sich auch bei einer weit gröfseren Verdünnung noch eine Wirkung der Salze auf Pflanzen. Vier im Freien gewachsene Pflanzen von gleicher Gröfse wurden mit der Wurzel herausgenommen und die erste in destillirtes Wasser, die zweite in Salpeter-, die dritte in Bittersalz-, die vierte in Phosphorsalzlösung gestellt, und zwar enthielten die Lösungen *1 Theil Salz auf 100 Theile Wasser*. In den ersten 3 Tagen war keine Veränderung wahrzunehmen. Nach dieser Zeit aber begann das Verwelken an den 3 in die Salzlösung gestellten Pflanzen, während die erste im destillirten Wasser sich noch aufrecht erhielt und noch keine Spur von Verwelken zeigte, als die anderen 3 schon gänzlich umgesunken waren. Es ergiebt sich hieraus, dafs auch sehr verdünnte Lösungen indifferenter Salze, wenn sie, wie es in dem angegebenen Versuche der Fall ist, ausschliefslich den Pflanzen zugeführt werden, nachtheilige Wirkung auf dieselben äufsern.

Die Resultate, die sich aus den mitgetheilten Versuchen ergeben, sind folgende:

1) die kohlensaure Magnesia ist nicht als ein spec. Hindernifs des Keimens, wie z. B. Kupfer, Arsenik u. a. zu betrachten, sondern ihre nachtheilige Wirkung auf die Entwicklung der Keime ihrem eigenthümlichen Verhalten zum Wasser zuzuschreiben, indem sie mit demselben eine compacte Masse bildet, ihr Volumen bedeutend vermindert und überdiefs durch ihre feine Vertheilung die aufsteigenden Gefäfse der Pflanzen zu verstopfen im Stande ist.

---

*) A. Vogel Journal für prakt. Chemie XXV.

2) auf die vollkommen entwickelten Pflanzen äufsert die kohlensaure Magnesia keinen nachtheiligen Einflufs;

3) die auflöslichen Magnesiasalze haben keine mehr schädliche Wirkung auf die Pflanzen, als diefs überhaupt mit den Lösungen anderer indifferenter Erd- oder Alkalisalze der Fall ist.

Seit längerer Zeit werden im chemischen Laboratorium der Akademie Versuche fortgesetzt, welche zum Zweck haben, das Verhalten der verschiedensten mineralischen Verbindungen zur Keimung festzustellen. So wie es von Interesse ist zu wissen, ob ein Körper als Gift auf das thierische Leben zu betrachten sey, ein Verhältnifs, welches von den meisten Substanzen schon längst durch directe Versuche dargethan ist, eben so gut gehört das Verhalten einer Substanz zum vegetabilischen Leben, zur Kenntnifs ihrer chemischen Eigenschaften. Obgleich bis jetzt zwar schon eine nicht unbedeutende Anzahl von Verbindungen und einfachen Körpern in solcher Weise untersucht worden, so fehlen doch noch viele, und ich beschränke mich darauf, hier die vorläufigen Resultate und nur das, was sich als Factum herausgestellt hat, mitzutheilen, indem ich mir vorbehalte, noch specieller auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Man kann die Körper nach ihrem Verhalten zum vegetativen Leben in 3 Klassen eintheilen:

1) Körper, welche dem Keimen nicht nachtheilig sind, d. h. in denen das Keimen eben so schnell und normal vor sich geht, als in der Gartenerde;

2) Körper, welche das Keimen verzögern oder theilweise verkümmern;

3) Körper, welche das Keimen gänzlich verhindern.

Die Versuche sind unter gleichen Bedingungen der Einwirkung des Lichtes und der Wärme in Gefäfsen von Porcellan vorgenommen und zum Begiefsen nur destillirtes Wasser angewendet worden. Sehr feine Pulver, die daher nur schwer das Wasser annehmen, wurden, vor der Einlegung der Samen, mit

Wasser in einem Mörser zu einer homogenen Masse angerührt. Zu sämmtlichen Versuchen ist Kressensamen angewendet worden, welcher vor andern den Vorzug sehr schneller Keimung besitzt, indem schon nach 24 Stunden dieser Samen den Keim deutlich wahrnehmbar entwickelt.

In dem Folgenden sind neben den neuen Versuchen auch die älteren, welche wiederholt und wo es nöthig berichtigt wurden, angegeben.

1. Klasse, (das Keimen nicht störend): kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, kohlensaurer Strontian, ungebrannter Gyps, Schwerspath, schwefelsaurer Strontian, Serpentin (grüner und schwarzer), Thonerde, künstliches Ultramarin, Glaspulver, Schwefelblumen (gewaschene), Schwamm, Minium, Chromoxyd, Wismuthoxyd, Zinkoxyd, metallisches Quecksilber, Spiegelbeleg, Zinnober, Calomel, Bleiglätte, phosphorsaures Bleioxyd, Schwefelzinn, Uranoxyd, Nickeloxyd, Manganhyperoxyd, chromsaures Bleioxyd, Vitrum Antimonii. Letztere 3 bilden den Uebergang zur 2. Klasse.

2. Klasse, (das Keimen verzögernd): Flufsspath, Quecksilberoxyd, Antimonium crudum, Zinnoxyd, kohlensaure Magnesia, phosphorsaure Ammoniakmagnesia, Smalte.

3. Klasse, (das Keimen verhindernd): Arsenik und dessen Verbindungen mit Einschlufs des Operment, Kermes, Sulfur auratum, Kupferoxyd und kohlensaures Kupferoxyd, chromsaures Quecksilberoxydul, Berlinerblau.

Eine Uebersicht dieser Zusammenstellung bestätigt die Erfahrung, dafs Substanzen, welche auf den thierischen Organismus giftig wirken, keinen Nachtheil auf die Entwicklung der Pflanzen äufsern; als Beispiele dienen hier das Zinkoxyd, Blei u. a., ferner dafs Verbindungen, deren chemische Zusammensetzung gleich oder doch sehr ähnlich ist, verschiedene Wirkung auf das Keimen äufsern, wie z. B. das natürliche und künstliche Schwefelantimon.

Die Versuche sind bis jetzt noch nicht auf andere, als Kressensamen ausgedehnt worden. Es läſst sich indessen wohl vermuthen, daſs Samen, die weit schwieriger keimen als die Kresse, in einem Boden, der für letztere schädlich, ebenfalls nicht zum Keimen gelangen.

Erbsen, Bohnen und die Samen der Cerealien können auf einer Unterlage, die ihnen durchaus keine Nahrung zuführt, z. B. auf Porcellan, Platinblech, wohl zum Keimen gebracht werden; hieraus läſst sich schlieſsen, daſs auch diese Samen unter den gehörigen Cautelen auf den Substanzen der 1. Klasse Keime entwickeln. Der Umstand, daſs Samen auf einer Unterlage, aus der sie durchaus keine Nahrung ziehen können, wie z. B. auf Platinblech, Platindraht u. a., sich entwickeln, giebt zu erkennen, daſs die als der Keimung schädlich aufgeführten Substanzen, wie z. B. Berlinerblau u. a., entweder der Keimung ein mehr mechanisches Hinderniſs, wie die kohlensaure Magnesia, entgegensetzen, oder durch die Keimkraft des Samens aus ihrem ursprünglich unlöslichen Zustand in einen theilweise löslichen übergeführt werden, und so im gelösten Zustande als Gifte aufzutreten vermögen. Die Empfindlichkeit der Pflanzen gegen Cyanverbindungen, wie sich dieſs mit dem Berlinerblau gezeigt hat, ist auch durch Begieſsen einer Erbsenpflanze mit einer sehr verdünnten Lösung von Blutlaugensalz nachgewiesen worden, wodurch die Pflanze schon nach wenigen Tagen dem Verwelken zugeführt wird.

Ueber einige neue Gährungs- und Verwesungs-Erscheinungen;

von Prof. *Buchner* d. j. *).

Ich habe vor einiger Zeit **) von einigen neuen, von mir gemachten Beobachtungen über die freiwillige Zersetzung der Rindsgalle berichtet, aus welchen hervorgeht, dafs das *Taurin*, eines der hauptsächlichsten Fäulnifsproducte der Galle, welches man bisher für einen der unveränderlichsten Körper der organischen Chemie gehalten hat, zu den *gährungsfähigen Stoffen* gezählt werden müsse, weil es im Verlaufe dieser Fäulnifs selbst wieder allmählig unter dem Einflusse des hierbei wirkenden Fermentes in einfachere Producte zerlegt wird. Ich habe damals auf die Gegenwart von schwefelsaurem Natron in gefaulter Galle aufmerksam gemacht und bewiesen, dafs, da dieses Salz in frischer Galle ganz fehlt, dasselbe nur von der Veränderung des zuerst gebildeten Taurins, des einzigen schwefelhaltigen Zersetzungsproductes der Gallengährung, herrühren könne und zunächst durch Oxydation von *schwefliger Säure* (schwefligsaurem Natron) entstehe, deren unmittelbare Bildung aus dem Taurin von mir als höchst wahrscheinlich bezeichnet worden ist.

Die complexe Natur einer solchen Flüssigkeit, wie die in Fäulnifs begriffene Galle ist, erlaubte mir aber damals das nähere Studium dieser neuen Art Gährung, welche ich zum Unterschied von der allgemeinen Gallengährung *Tauringährung* nenne, nicht, wefshalb ich zu den späteren Versuchen hierüber, welche ich jetzt mittheilen will, reines Taurin genommen habe.

---

*) Vom Verfasser aus den gelehrten Anzeigen der Münchener Akademie, 1851, No. 19 und 20 mitgetheilt.

**) S. gelehrte Anzeigen der k. Akademie, Jahrgang 1848, No. 232.

Wird dieser Körper nebst einer angemessenen Menge doppelt-kohlensauren Natrons in Wasser gelöst, zur gehörig verdünnten Flüssigkeit ein wenig Gallenblasenschleim, der hier als Ferment wirken soll, gesetzt und dieselbe an einen mäfsig warmen Ort hingestellt, so tritt nach einigen Tagen die Gährung deutlich ein. Sie giebt sich durch einen *faulig-ammoniakalischen Geruch*, durch das allmählige Freiwerden von *kohlensaurem Ammoniak* und besonders durch die Entwicklung von *schwefliger Säure* zu erkennen, durch letztere, wenn eine Probe der Flüssigkeit mit einer starken Säure vermischt wird.

Ich habe bei meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand unentschieden lassen müssen, ob diese Entwicklung von schwefliger Säure durch gebildetes schwefligsaures oder unterschwefligsaures Alkali veranlafst werde; gegenwärtig aber kann ich nach wiederholten Versuchen mit Bestimmtheit sagen, dafs bei fraglicher Gährung die *schweflige Säure* eines der unmittelbaren Producte ist und dafs, wenn bisweilen auch die Gegenwart von etwas Hyposulphit aus einer geringen Menge beim Erwärmen mit einer starken Säure sich ausscheidenden Schwefels wahrgenommen wird, dasselbe nur als Nebenproduct in Folge einer theilweisen Reduction von schon entstandenem schwefelsaurem Natron zu Schwefelnatrium und weiterer Umwandlung dieses in unterschwefligsaures Natron auftritt.

Die Menge der schwefligen Säure vermehrt sich ein Paar Wochen lang, nimmt aber hierauf, nach 5—6 Wochen ungefähr, wieder ab und verschwindet zuletzt in dem Mafse, als das gebildete schwefligsaure Natron unter Lufteinflufs zu schwefelsaurem Natron oxydirt wird.

Es wurde, damit das Taurin unter ähnlichen Umständen wie in faulender Galle sich befinde, doppelt-kohlensaures Natron zugesetzt, denn ich habe gefunden, dafs es ohne Gegenwart einer alkalischen Basis vom Ferment nicht zersetzt wird; aus einer mit etwas Gallenschleim versetzten Taurinlösung konnte

nach vier Wochen das Taurin wieder in unverändertem Zustande erhalten werden; die Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit nur leise Spuren von Schwefelsäure, die der geringen Menge Ammoniaks zu entsprechen scheinen, welches bei der Fäulnifs der geringen Quantität Gallenblasenschleims als alkalisches, die Zersetzung einer Spur Taurins unterstützendes Mittel auftritt. Das Alkali ist also bei dieser Art Gährung als ein die letztere prädisponirendes Agens nothwendig; es mufs die Gährungsproducte binden, welche, wenn sie frei blieben, die Wirkung des Fermentes hemmen und mithin die Gährung selbst unmöglich machen würden.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dafs ich mich durch einen besondern Versuch überzeugt habe, dafs das Taurin durch doppelt-kohlensaures Alkali ohne Gegenwart eines Fermentes eben so wenig verändert wird, wie durch letzteres ohne Beiseyn des ersteren. Sobald man aber beide Agentien gleichzeitig auf Taurin einwirken läfst, findet die Gährung oder vielmehr *Gährungs-Verwesung* auf die vorhin beschriebene Weise statt.

Ich habe in meiner ersten Notiz erwähnt, dafs die höchst wahrscheinliche Bildung von schwefliger Säure aus dem Taurin in einer faulenden Flüssigkeit an die Bildung derselben Säure bei der in neuerer Zeit von Redtenbacher näher studirten Einwirkung von ätzendem Kali auf Taurin erinnere; meine neueren Beobachtungen haben mich gelehrt, dafs die ganze Tauringährung in Beziehung auf die dabei entstehenden Producte mit der Einwirkung starker Alkalien auf Taurin identisch ist. Unter dem Einflusse des schmelzenden Aetzkalis zerfällt das mit dem *sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak* isomere Taurin in *schweflige Säure*, in *Aldehyd* oder dessen Elemente und in Ammoniak, welches gasförmig entweicht, während der Aldehyd sogleich zu *Essigsäure* oxydirt und diese nebst der schwefligen Säure vom Kali gebunden wird. Dieselbe Zersetzung erleidet dieser Stoff

in der That auch durch die Einwirkung eines Fermentes unter Mithülfe des doppelt-kohlensauren Natrons, dessen Basis die schweflige Säure, so wie die durch Oxydation aus den Elementen des Aldehyds entstehende Essigsäure aufnimmt und dessen Säure mit dem Ammoniak als kohlensaures Ammoniak sich verflüchtigt.

So leicht und sicher aber auch die Wahrnehmung der Bildung von Ammoniak und schwefliger Säure bei dieser Gährung ist, eben so schwierig wird die Auffindung des dritten vorausgesetzten Productes, nämlich der Essigsäure, unter den angegebenen Umständen. Ich habe zwar schon in meiner früheren Mittheilung auf die Gegenwart von Essigsäure in gefaulter Galle aufmerksam gemacht, allein in dem Destillat, welches man aus der der Gährung unterworfenen Taurinlösung mit Phosphorsäure erhält, konnte ich, nachdem daraus die schweflige Säure durch Bleihyperoxyd entfernt war, bei weitem nicht die erwartete Menge Essigsäure bekommen, und noch mehr überraschte es mich, als ich einmal von dieser sonst so leicht erkennbaren Säure so viel wie gar nichts und auch keine ihr analoge Säure auffinden konnte.

Besondere Versuche haben mir aber hierüber bald die nöthige Aufklärung verschafft. Ich habe nämlich gefunden, dafs eine neutrale Auflösung von essigsaurem Alkali, wenn man ihr etwas thierischen Schleim zusetzt, bald alkalisch und binnen ein Paar Wochen ganz und gar in kohlensaures Alkali verwandelt wird. Es ist zwar jedem Apotheker bekannt, dafs die essigsaure Kaliflüssigkeit nach längerer Zeit verdirbt und zu kohlensaurem Kali wird; allein zu dieser Veränderung sind Monate erforderlich, während sie mit Beihülfe eines schon in Zersetzung begriffenen, als Ferment wirkenden organischen Körpers nur weniger Wochen zur Vollendung bedarf. Ein Stück fauler Leber, Emulsinlösung, gewöhnliche Bierhefe zeigten sich zur Unterstützung dieser Umwandlung eben so tauglich, wie faulender thierischer Schleim, welcher ohne Zweifel die Ursache war, dafs auch das

bei der Tauringährung zuerst gebildete essigsaure Natron im Verlaufe dieser Gährung wieder verschwand.

Diese Erfahrung hat mich veranlafst, zu sehen, wie sich andere Alkalisalze mit organischen Säuren unter dem Einflusse von Fermenten verhalten. Ich habe bisher in dieser Beziehung das *citronensaure*, *weinsteinsaure*, *bernsteinsaure* und *oxalsaure Alkali* geprüft und gefunden, dafs auch diese Verbindungen in mehr oder minder kurzer Zeit in kohlensaure Salze verwandelt werden, wenn man ihre wässerigen verdünnten Auflösungen mit etwas Ferment, wozu ich gewöhnlich einen kalt bereiteten wässerigen Auszug von Mandelkleie genommen habe, vermischt und an einem mäfsig warmen Orte der Luft aussetzt. Bei einigen dieser Salze, bei denjenigen nämlich, deren Säuren eine etwas complicirte Zusammensetzung haben, geht diese Umwandlung besonders schnell vor sich, am schnellsten beim citronensauren und weinsteinsauren Alkali, minder schnell erfolgt sie beim bernsteinsauren und essigsauren Salze, und am langsamsten beim oxalsauren, dessen einfach constituirte Säure bekanntlich an der Grenze der organischen und unorganischen Körper steht.

Wir haben also hier eine Reihe von Verwesungs-Erscheinungen, wo mehrere organische Säuren unter dem unverkennbaren Einflusse in Zersetzung begriffener stickstoffhaltiger Materien und unter der gleichzeitigen Mithülfe einer alkalischen Basis eine solche Veränderung erleiden, dafs bei Zutritt der Luft ihre verbrennlichen Elemente, ihr Wasserstoff zu Wasser und ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt werden. Von der hierbei erzeugten Kohlensäure können höchstens nur zwei Mischungsgewichte von einem Mischungsgewicht des Alkalis gefunden werden; da nun mit Ausnahme der Oxalsäure alle übrigen genannten Säuren in ihren neutralen Salzen mehr als zwei Mischungsgewichte Kohlenstoff enthalten und mithin mehr als zwei Mischungsgewichte Kohlensäure liefern, so ist klar, dafs

ein Theil dieser Kohlensäure gasförmig sich entwickeln mufs. Diese Entwicklung kann aber nur eine ganz allmählige, langsame seyn, denn sie giebt sich durch kein Aufschäumen oder auffallendes Perlen der Flüssigkeit kund.

Die genannten Erscheinungen erinnern uns an das Verhalten der pflanzensauren Salze im thierischen Organismus. Wir wissen seit den schönen Versuchen von Wöhler, dafs diese Salze bei ihrem Durchgang durch den thierischen Körper auch in kohlensaure Salze verwandelt und als solche mit dem Harn wieder ausgeleert werden, allein diese Veränderung im thierischen Organismus erfolgt schon in einigen Minuten, während sie unter dem Einflufs von Fermenten erst nach mehreren Tagen und Wochen beendigt wird.

Es ist hier die Frage zu beantworten, ob diese Umwandlung genannter Salze in kohlensaure Alkalien eine unmittelbare ist, oder ob ihr eine wirkliche Gährung vorausgeht, wobei die organischen Säuren zuvor in Producte von einfacher Constitution zerfallen, welche letzteren dann erst zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden?

Ich habe bei der einfachen Constitution der Oxalsäure Ursache zu glauben, dafs das oxalsaure Alkali unter den besprochenen Umständen direct zu kohlensaurem Salz oxydirt werde; auch bei der Veränderung des essigsauren Alkalis habe ich bisher keine Erscheinungen wahrnehmen können, welche für einen der Verwesung vorhergehenden Gährungsact sprächen, allein ich habe gefunden, dafs die Zersetzung der Salze der Citronensäure und Weinsteinsäure mit einer Spaltung in einfachere Körper beginnt, indem in der ersteren Zeit, beim citronensauren Alkali schon in der ersten Woche und beim weinsteinsauren etwas später, neben bereits gebildeter Kohlensäure eine grofse Menge von Essigsäure in der in Zersetzung begriffenen Salzlösung nachgewiesen werden kann, welche dann ihrerseits nach und nach zu Kohlensäure verbrannt wird. In der That haben diese beiden

Säuren eine solche Constitution, dafs man sie als gepaarte Verbindungen von Essigsäure und Oxalsäure betrachten kann, in welche Säuren sie beim Erhitzen mit Aetzkali wirklich auch zerfallen. Aber wenn zur Bestärkung der Meinung, dafs in den genannten Säuren neben der Essigsäure auch die Oxalsäure gleichsam schon präexistire, die obigen Gährungserscheinungen zu Hülfe genommen werden müfsten, so würde sie dadurch keineswegs unterstützt werden, weil in der in Zersetzung begriffenen Flüssigkeit nie, weder am Anfang noch später, die so leicht entdeckbare Oxalsäure nachgewiesen werden kann, während ich doch gefunden habe, dafs gerade das oxalsaure Alkali weniger veränderlich als die anderen ist und der längsten Zeit zu seiner Umwandlung in kohlensaures Alkali bedarf.

Ich zweifle nicht daran, dafs auch das äpfelsaure Alkali einer ähnlichen Gährung und Verwesung fähig sey. Dessaignes *) hat in neuester Zeit die interessante Entdeckung gemacht, dafs die Aepfelsäure durch Gährung des äpfelsauren Kalks in Bernsteinsäure verwandelt wird, und Liebig **) hat beobachtet, dafs hierbei neben bernsteinsaurem auch essigsaurer und kohlensaurer Kalk entstehen, und dafs unter gewissen Verhältnissen diese besondere Gährung in der Art abgeändert werden kann, dafs dann unter Entwicklung von Wasserstoffgas die sich bildende oder schon gebildete Bernsteinsäure wieder zerstört wird und auch an die Stelle der Essigsäure Buttersäure u. a. tritt. Ich habe vorhin schon das bernsteinsaure Alkali unter denjenigen Salzen aufgeführt, deren Säuren mit der Zeit unter dem Einflusse eines Fermentes verändert und in Kohlensäure verwandelt werden; ich glaube aber durch einen vorläufigen Versuch auch gefunden zu haben, dafs bei einem gewissen Zeitpunkt dieser Verwandlung ebenfalls Essigsäure und Buttersäure auftreten.

---

*) Diese Annalen LXX, 102.

**) Ebendaselbst LXX, 104 und 363.

Jedenfalls ist diese weitere Veränderung der Bernsteinsäure unter solchen Umständen ein neuer Fingerzeig, wie sehr bei derartigen chemischen Processen auch die Zeit als wesentliches Moment in Anschlag zu bringen ist; ihre Kenntnifs möge ferner für diejenigen von Nutzen seyn, welche jetzt die Gährung des Vogelbeerensaftes oder des damit bereiteten äpfelsauren Kalkes zur Fabrikation der Bernsteinsäure benutzen wollen.

Es war wahrscheinlich, dafs auch unter den Gährungsproducten des citronensauren Alkalis Bernsteinsäure aufgefunden werden könne; allein bei meinen bisherigen Versuchen hierüber habe ich diese Säure nicht wahrgenommen, welcher Umstand abermals einen Beweis von der verschiedenen chemischen Constitution der Aepfelsäure und Citronensäure bei ihrer scheinbar gleichen Zusammensetzung liefert.

Es bleibt mir noch zu erwähnen übrig, dafs ich die *Hippursäure* und dafs aus dieser darstellbare *Glycocoll (Leimsüfs)* als im hohen Grade gährungsfähige Körper erkannt habe. Die erstere scheint unter Einflufs eines Fermentes und bei Gegenwart eines Alkalis ebenso zersetzt zu werden, wie durch die von Dessaignes studirte Einwirkung der concentrirten Salzsäure, nämlich in *Benzoësäure* und *Glycocoll*, welches letztere aber unmittelbar darauf unter Entwicklung einer bedeutenden Menge kohlensauren Ammoniaks selbst wieder in einfachere Producte zerlegt wird. Die Fäulnifs des Pferdeharns scheint mir im Wesentlichen in nichts anderem als in der Aufeinanderfolge der Hippursäure- und der Glycocoll-Gährung zu bestehen, worüber ich indessen erst später Näheres berichten kann, wenn ich alle die Hindernisse beseitigt habe, welche sich derartigen Forschungen theils scheinbar, theils wirklich entgegenstellen.

Ueber die Anwendung des Wasserstoffs in der Mineralanalyse;

von *L. E. Rivot* *).

Die reducirende Wirkung, welche das trockne Wasserstoffgas bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur auf mehrere Metalloxyde ausübt, kann mit grofsem Vortheil zur Trennung dieser Metalloxyde von anderen Basen angewendet werden, auf welche das Wasserstoffgas bei jeder Temperatur ohne Einwirkung ist. Den Versuchen, welche zur Benutzung dieses Verhaltens schon früher angestellt worden sind, will ich die Resultate mehrerer Trennungen und Analysen zufügen, welche nach den gewöhnlich angewendeten Methoden schwierig auszuführen sind. Ich konnte durch Anwendung des Wasserstoffs mit grofser Genauigkeit das Eisenoxyd von der Thonerde, Beryllerde und Zirkonerde, das Eisenoxyd von dem Chromoxyd, das Zinnoxyd von der Kieselerde trennen.

Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde. — Das in den verschiedenen Lehrbüchern der analytischen Chemie angegebene Verfahren besteht in der Behandlung des gewogenen Gemenges der beiden Oxyde mit Kali — auf trocknem Wege im Silbertiegel oder auf nassem Wege nach Auflösen in einer Säure —, Trennung des Eisenoxyds und Auswaschen desselben mit siedendem Wasser. Dieses Verfahren ist langwierig und oft ungenau, wenn das angewendete Kali nicht vollkommen rein ist. Da die Trennung der beiden Oxyde bei der Analyse von Mineralien und von Hüttenproducten häufig vorkommt, suchte ich ein schneller ausführbares und sichereres Verfahren. Ich erhielt sehr genaue Resultate, indem ich das gewogene Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde, die aus der Lösung in einer Säure

*) Annales de chimie et de physique, 3me série, XXX, 188.

durch Ammoniak niedergeschlagen waren, bei Rothglühhitze der reducirenden Wirkung von Wasserstoff aussetzte, in einer Wasserstoffatmosphäre erkalten liefs, und das entstandene Gemenge von Thonerde und metallischem Eisen mit sehr verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelte, wo sich das Eisen leicht auflöst, während die stark geglühte Thonerde nicht angegriffen wird.

Die Angabe von wenig Einzelnheiten wird hinreichen, dieses Verfahren deutlich zu machen.

Das Eisenoxyd und die Thonerde werden zusammen durch Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird getrocknet und von dem Filter getrennt; das Filter wird verbrannt und die Asche den beiden Oxydhydraten zugefügt; das Ganze wird in einem Platintiegel bei guter Rothglühhitze geglüht. Das Gemenge der beiden Oxyde wird fein zerrieben und genau gewogen, dann in einem gleichfalls gewogenen Porcellanschiffchen in ein Porcellanrohr gebracht, welches in einem Ofen horizontal liegt. An dem einen Ende des Rohres ist ein dünn ausgezogenes Glasrohr angebracht, durch das andere läfst man einen langsamen Strom von Wasserstoffgas eintreten, welches durch Leiten über Chlorcalcium und durch Schwefelsäurehydrat getrocknet ist.

Wenn die Luft aus dem Apparat vollständig ausgetrieben ist, so erhitzt man allmälig das Porcellanrohr bis zum Rothglühen, und erhält diese Temperatur so lange, als man Wasser an den Wandungen des erwähnten Glasrohrs sich absetzen sieht. Bei keinem meiner Versuche brauchte ich länger als eine Stunde zu erhitzen, um die Reduction zu Ende zu führen.

Man läfst dann das Porcellanrohr erkalten, indem man fortwährend Wasserstoff hindurchleitet. Wenn das Porcellanrohr erkaltet ist, nimmt man das Schiffchen heraus und wiegt es; der Gewichtsverlust giebt den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds an und erlaubt, die Quantität desselben in dem Gemenge zu berechnen. Doch ist es nicht rathsam, sich mit dieser Bestim-

mung zu begnügen; wenn eine grofse Menge von Thonerde vorhanden ist und man nicht die Vorsicht brauchte, das Wasserstoffgas sehr langsam zutreten zu lassen, so kann etwas Thonerde durch das Wasserstoffgas mit fortgerissen worden seyn, und der Gewichtsverlust ergäbe also einen zu grofsen Gehalt an Eisenoxyd.

Das Gemenge von metallischem Eisen und Thonerde wird während etwa 24 Stunden und in der Kälte mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt. Man mufs die gewöhnliche reine Säure anwenden, die wenigstens mit ihrem 30fachen Volum Wasser verdünnt ist, oder besser noch verdünntere Säure, oder reines Wasser und wiederholt kleine Mengen Salpetersäure zusetzen, so dafs eine schwache Entwicklung von Wasserstoffgas unterhalten wird; bei diesem Verfahren ist man sicher, alles Eisen aufzulösen, ohne die Thonerde anzugreifen. Die Auflösung des Eisens ist vollständig, wenn die Thonerde fast weifs geworden ist.

Man scheidet die ungelöste Thonerde durch Filtration. Aus der salpetersauren Lösung, die man vorher erhitzt, um das Eisen in Oxyd überzuführen, fällt man das Eisenoxyd mit Ammoniak.

Man kann auf diese Weise die Thonerde nnd das Eisenoxyd jedes für sich bestimmen.

Wenn die Menge der Thonerde nur gering ist, ergiebt schon der Gewichtsverlust bei dem Glühen des Gemenges in Wasserstoffgas, als der Ausdruck für den Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds, ein sehr genaues Resultat.

Ich habe die folgenden genau abgewogenen Gemenge dem Versuch unterworfen :

	I.	II.	III.
Thonerde	0,500 Grm.	0,152	0,053
Eisenoxyd	0,500 „	0,427	0,526

und folgende Zahlen erhalten :

Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,156 „	0,132	0,1616
entsprechend Eisenoxyd . .	0,510 „	0,431	0,527.

Bei dem Wägen des Eisenoxyds und der Thonerde, welche auf die eben angegebene Weise mittelst schwacher Salpetersäure getrennt waren, erhielt ich :

Thonerde	0,492	0,148	0,052
Eisenoxyd	0,498	0,428	0,524.

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dafs die Trennung der beiden Oxyde durch das angegebene Verfahren eine sehr scharfe ist; dafs die beiden Oxyde genau bestimmt werden, indem man nur das Eisenoxyd direct bestimmt und die Thonerde aus dem Verluste berechnet; und endlich, dafs der Gewichtsverlust im Wasserstoff den Gehalt an Eisenoxyd in Folge des Fortreifsens durch den Gasstrom etwas zu hoch ergiebt, wenn die Menge von Thonerde etwas bedeutender ist, und dafs er im Gegentheil ein sehr genaues Resultat ergiebt, wenn die Menge der Thonerde nur gering ist.

Ich mufs hier noch bemerken, dafs, wenn man Wasserstoff über ein mechanisches Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd leitet, anstatt über ein Gemenge der beiden Oxyde, wie es durch Ammoniak niedergeschlagen wird, die Thonerde viel leichter durch den Gasstrom fortgerissen wird.

Um aus dem Gewichtsverlust im Wasserstoff die entsprechende Menge Eisenoxyd zu berechnen, habe ich für das Atomgewicht des Eisens die früher angenommene Zahl 339 benutzt. Diese Zahl ergaben mir zwei Versuche, wo mit der gröfsten Sorgfalt 1 Gramm reines Eisenoxyd in Wasserstoff reducirt wurde; ich erhielt 0,6931 und 0,6935 Gramm metallisches Eisen, und das Mittel dieser sich sehr nahe kommenden Zahlen führt fast genau zu der Zahl 339 für das Atomgewicht des Eisens.

Trennung des Eisenoxyds und der Zirkonerde. — Die Trennung dieser beiden Basen durch die Reduction des Eisenoxyds mittelst Wasserstoff geht mit derselben Leichtigkeit und Genauigkeit vor sich, wie die des Eisenoxyds und der Thonerde. Das durch Wägung der Zirkonerde erhaltene Resultat ist genauer, weil diese Erde specifisch schwerer ist als die Thonerde, und defshalb nicht bemerkbar durch den Gasstrom fortgerissen wird.

Man kann auch zur Auflösung des reducirten Eisens weniger verdünnte Salpetersäure anwenden, weil die geglühte Zirkonerde sich nicht in Säuren auflöst.

Ich unterwarf dem Versuch das Gemenge :

Eisenoxyd	0,660	Grm.
Zirkonerde	0,377	„

und erhielt folgende Resultate :

Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,205	„
entsprechend Eisenoxyd . .	0,667	„

Durch Wägung der Zirkonerde und des Eisenoxyds erhielt ich :

Eisenoxyd	0,668	Grm.
Zirkonerde	0,375	„

Diese Zahlen beweisen, dafs die Trennung der beiden Oxyde nach dem vorgeschlagenen Verfahren sehr genau ist, und dafs man die Zusammensetzung des Gemenges aus dem Gewichtsverlust im Wasserstoff, als dem Ausdruck des Sauerstoffgehalts des Eisenoxyds, berechnen kann.

Diese Art der Trennung ist rascher und genauer als die bis jetzt vorgeschlagenen andern Methoden.

Trennung des Eisenoxyds und der Beryllerde. — Diese Trennung läfst sich, mit denselben Vorsichtsmafsregeln wie bei der Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde, ebenso genau ausführen. Die Beryllerde kann, wie die Thonerde, durch den Gasstrom fortgerissen werden, wenn sie in beträchtlicher Menge vorhanden ist, und in diesem Falle darf man also nie die Zusammensetzung des Gemenges nur aus dem Gewichtsverlust in Wasserstoff ableiten. Man mufs das reducirte Eisen in verdünnter Salpetersäure in der Kälte auflösen; die Säure darf nicht weniger als 30 Theile Wasser auf 1 Theil gewöhnliche reine Salpetersäure enthalten.

Ich habe dem Versuch folgendes Gemenge unterworfen :

Eisenoxyd	0,815	Grm.
Beryllerde	0,399	„

und folgende Zahlen erhalten :

Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,249 Grm.
entsprechend Eisenoxyd . .	0,812 „

Nach Behandlung des Gemenges von reducirtem Eisen und Beryllerde mit verdünnter Salpetersäure fand ich :

Eisenoxyd	0,816 Grm.
Beryllerde	0,397 „

Das angegebene Verfahren eignet sich somit sehr gut zur Trennung des Eisenoxyds und der Beryllerde.

Ich habe keine Versuche angestellt hinsichtlich der Trennung des Eisenoxyds von der Yttererde und der Thorerde.

Die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf die Oxyde von Kobalt und Nickel scheint gleichfalls einer nützlichen Anwendung zur Trennung dieser Oxyde von der Thonerde fähig zu seyn. Wenn man aus einer Auflösung, welche die Oxyde von Kobalt und Nickel neben Thonerde enthält, die letztere mit Ammoniak ausfällt, so enthält der Niederschlag eine gewisse Menge der Oxyde von Kobalt und Nickel. Man kann die Thonerde sehr rein erhalten, indem man den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag glüht, mit trocknem Wasserstoffgas und dann, wie das Gemenge von Eisenoxyd und Thonerde, mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte behandelt, wo nur das Kobalt und das Nickel aufgelöst werden.

Trennung des Zinnoxyds und der Kieselerde. — Die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf das Zinnoxyd kann mit Vortheil zur scharfen Trennung dieses Oxyds von der Kieselerde benutzt werden.

Ich verfahre in folgender Weise: Das stark geglühte und gewogene Gemenge von Zinnoxyd und Kieselerde wird in einem gleichfalls gewogenen Porcellanschiffchen in ein Porcellanrohr gebracht, wie bei den im Vorhergehenden besprochenen Versuchen. Man läfst das Wasserstoffgas sehr langsam zutreten, damit keine Kieselerde durch den Gasstrom fortgerissen werde, und erhitzt nur zum dunkeln Rothglühen. Die Reduction des

Zinnoxyds geht rasch vor sich. Nach dem Erkalten in Wasserstoff hat das Gemenge von reducirtem Zinn und Kieselerde die Form eines grauen Pulvers ohne metallische Kügelchen, aufser wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wurde oder das Zinnoxyd nicht ganz rein war. Man wägt; der Gewichtsverlust giebt den Sauerstoff des Zinnoxyds und läfst die Zusammensetzung des Gemenges annähernd berechnen. Da indessen eine kleine Menge Kieselerde durch den Gasstrom fortgerissen worden seyn kann, ist es besser, das Zinn in Salpetersalzsäure aufzulösen, die ungelöst bleibende Kieselerde zu wägen, und in dem Falle, dafs ihr Gewicht nicht genau dem aus dem Gewichtsverlust sich berechnenden entspricht, das in der salpetersalzsauren Flüssigkeit enthaltene Zinnoxyd zu bestimmen. Das Verfahren, welches sich mir für diese Bestimmung am besten bewährte, ist folgendes: ich sättige die saure Flüssigkeit mit Ammoniak, setze hinlänglich viel Schwefelammonium zu, um das Zinn aufzulösen, und zersetze das Schwefelsalz des Zinns mittelst Salzsäure, wo das Zinn als Schwefelzinn erhalten wird. Dieses wird nach gehörigem Auswaschen mit Vorsicht geröstet und in Zinnoxyd verwandelt.

Ich unterwarf dem Versuche die Gemenge:

Zinnoxyd	0,310	Grm.	0,500
Kieselerde	0,644	„	0,500.

Ich erhielt:

Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,069	„	0,106,

woraus sich die Zusammensetzung der Gemenge berechnet:

Zinnoxyd	0,324	Grm.	0,509
Kieselsäure	0,630	„	0,491.

Die Menge des Zinnoxyds wäre hiernach erheblich zu grofs gefunden worden. Durch Behandlung mit Salpetersalzsäure und Bestimmung des Zinns nach der angegebenen Methode erhielt ich:

Zinnoxyd	0,307	Grm.	0,497
Kieselerde	0,636	„	0,496.

Diese Zahlen beweisen, dafs der Fehler, welcher bei Betrachtung des Gewichtsverlusts im Wasserstoff als Sauerstoff des Zinnoxyds begangen war, auf dem Fortreifsen einer kleinen Menge Kieselerde durch den Gasstrom beruhte. Nur in dem Fall, wenn die Menge der Kieselerde sehr gering ist, kann man dieses Fortreifsen durch den Gasstrom vernachlässigen und den Gewichtsverlust als den Sauerstoff des Zinnoxyds betrachten. Wenn die Menge der Kieselerde etwas beträchtlich ist, mufs man immer das Zinn direct bestimmen und die Kieselerde aus dem Verlust berechnen.

Analyse zinnhaltiger Erze. — Die zinnoxydhaltigen Erze können mit Hülfe des trocknen Wasserstoffgases sehr schnell analysirt werden. Wenn man das fein zerriebene Mineral in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas allmälig bis zum Rothglühen erhitzt, so werden das Eisenoxyd und das Zinnoxyd vollständig reducirt. Die zur Reduction nothwendige Zeit ist etwa anderthalb Stunden für 1 bis 2 Gramm Erz. Man läfst im Wasserstoff erkalten und wägt; der Gewichtsverlust giebt die Menge des mit dem Eisen und dem Zinn verbunden gewesenen Sauerstoffs. Durch Behandlung des Rückstands mit Salpetersalzsäure löst man das Eisen und das Zinn auf; die Gangart des Erzes bleibt ungelöst zurück und kann nach den gewöhnlichen Methoden analysirt werden *). Zu der Auflösung des

*) In dem Falle, dafs die Gangart ein Gemenge von Quarz und Flufsspath ist, kann man sie schnell und mit hinreichender Genauigkeit auf folgende Weise analysiren. Das fein zerriebene und gewogene Gemenge von Quarz und Flufsspath wird mit dem achtfachen Gewicht kohlensaurem Natron-Kali im Platintiegel geschmolzen. Die Masse wird während einer Stunde im Schmelzen erhalten und während dieser Zeit mit einem Platinspiegel umgerührt; man mufs aufserdem die gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln beobachten, um ein zu starkes, durch die Kohlensäureentwicklung aus den kohlensauren Alkalien veranlafstes Schäumen zu vermeiden. Die geschmolzene Masse wird auf ein Platinblech zu einer dünnen Platte ausgegossen,

Eisens und des Zinns in Salpetersalzsäure setzt man Ammoniak behufs der Sättigung der Säuren, und einen grofsen Ueberschufs von Schwefelammonium zur Lösung des Schwefelzinns. Man läfst während etwa 12 Stunden digeriren, und filtrirt alsdann. Das Schwefeleisen wird mit schwefelammonium-haltigem Wasser wohl gewaschen und nach dem bekannten Verfahren in Eisenoxyd verwandelt. Das Schwefelzinn wird aus seiner Lösung in Schwefelammonium durch Essigsäure niedergeschlagen, und durch Rösten mit den gehörigen Vorsichtsmafsregeln in Zinnoxyd verwandelt.

Die Gewichte des Eisenoxyds und des Zinnoxyds ergeben die Gewichte des Eisens und des Zinns, während der Verlust

---

dann mit Wasser digerirt. Ohne diese Vorsicht, die Masse in Form einer dünnen Platte zu bringen, geht die Einwirkung des Wassers nur langsam vor sich. Durch die Einwirkung der kohlensauren Alkalien entstehen kieselsaure Alkalien, Fluor-Alkalimetalle und kohlensaurer Kalk; die geschmolzene Masse enthält aufserdem den Ueberschufs der angewendeten kohlensauren Alkalien. Das Wasser löst diesen Ueberschufs, die kieselsauren Alkalien und die Fluor-Alkalimetalle auf, und läfst den durch Zersetzung des Flufsspaths entstandenen kohlensauren Kalk zurück. Dieser kohlensaure Kalk wird mit heifsem Wasser gut ausgewaschen, bei dunkler Rothglühhitze geglüht und gewogen. Aus seinem Gewicht berechnet man den Gehalt des Gemenges an Flufsspath. Zur Controle kann man die in der alkalischen Lösung enthaltene Kieselerde bestimmen.

Ich unterwarf dem Versuch die Gemenge:

Flufsspath	0,65 Grm.	0,50	0,25
Quarz	0,35 „	0,50	0,75.

Ich erhielt folgende Zahlen:

Kohlensauren Kalk	0,817 „	0,636	0,318
entsprechend Flufsspath	0,642 „	0,494	0,247.

Diese Resultate zeigen eine Genauigkeit, welche für die Analyse hinreichend ist, und namentlich um den zur metallurgischen Behandlung der Erze nöthigen Zuschlag zu berechnen.

Herr Pache, früherer Zögling der École des Mines, hat dasselbe Verfahren versucht, und ist zu gleichermafsen befriedigenden Resultaten gelangt.

im Wasserstoff die Menge des mit diesen Metallen verbundenen Sauerstoffs ergiebt und auf ihren Oxydationsgrad schliefsen läfst.

Ich will hier die Zahlen mittheilen, welche ich bei der Analyse des Zinnschlichs von Piriac erhalten habe. Dieser Schlich enthält Zinnoxyd in kleinen Körnern, etwas Eisenoxydul, einige Granaten und Quarz.

Gewicht des Schlichs vor dem Glühen in Wasserstoff	1,1795	Grm.
Gewichtsverlust bei dem Glühen in Wasserstoff . .	0,1235	„
Gewicht der in Salpetersalzsäure unlöslichen und zinnfreien Gangart	0,5650	„
In der Salpetersalzsäure gelöstes Eisen	0,1310	„
„ „ „ „ Zinn	0,3624	„

Diese Zahlen geben für 1 Gewichtstheil Zinnschlich die Zusammensetzung :

Eisen	0,1110
Zinn	0,3081
Verbundener Sauerstoff	0,1047
Gangart	0,4790
	1,0028.

Ich mache darauf aufmerksam, dafs das Eisen, das Zinn und der Sauerstoff unter sich nahezu in den Aequivalentsgewichtverhältnissen 4 : 5 : 12 stehen. Ich will keine Hypothese über die chemische Formel des Zinnsteins hieraus ableiten; ich hoffe nächstens mehrere gut krystallisirte Exemplare von Zinnstein zu analysiren und die Art zu bestimmen, wie das Eisen und das Zinn mit dem Sauerstoff verbunden sind. Ich habe die vorstehende Analyse nur angeführt, um zu zeigen, wie schnell man das Eisen und das Zinn in einem Zinnerz bestimmen kann, wenn man damit beginnt, das fein gepulverte Erz mit Wasserstoff zu behandeln.

Trennung des Eisenoxyds und des Chromoxyds. — Das zur Trennung des Eisenoxyds und des Chromoxyds gewöhnlich angewendete Verfahren ist folgendes: Der salzsauren Auflösung beider Oxyde setzt man soviel Weinsäure zu, dafs bei Sättigung

der Säuren mit Ammoniak sich kein Niederschlag bildet; dann schlägt man mit Schwefelammonium das Eisen als Schwefeleisen nieder; das Chromoxyd bleibt aufgelöst; um das Chrom zu bestimmen, mufs man die weinsäurehaltige Flüssigkeit zur Trockne abdampfen, diese Säure durch Rösten zerstören und endlich das Chrom als Chromoxyd $Cr_2 O_3$ wägen.

Dieses Verfahren ist langwierig und führt nicht zu einer ganz genauen Trennung. Die folgende Methode scheint mir schneller zum Ziele zu führen und ganz genau zu seyn. Sie gründet sich darauf, dafs der Wasserstoff bei Rothglühhitze das Eisenoxyd leicht reducirt und auf das Chromoxyd keine Einwirkung ausübt.

Das Gemenge beider Oxyde, wie es durch die Fällung mit Ammoniak erhalten wird, wird geglüht und gewogen, und so behandelt, wie es für das Gemenge von Thonerde und Eisenoxyd oben angegeben wurde. Nach dem Erkalten im Wasserstoff enthält die Masse metallisches Eisen und Chromoxyd. Der Gewichtsverlust kommt ausschliefslich auf Rechnung des mit dem Eisen verbunden gewesenen Sauerstoffs, und gestattet eine sehr genaue Bestimmung des Eisenoxyds und somit der Zusammensetzung des Gemenges. Zur Controlle kann man die Masse mit verdünnter und kalter Salpetersäure behandeln, wo sich das Eisen allein auflöst; man kann das ungelöst zurückbleibende Chromoxyd wägen, und das Eisenoxyd aus der salpetersauren Lösung mit Ammoniak ausfällen; beide Bestimmungen geben sehr genaue Resultate.

Ich unterwarf dem Versuch folgende Gemenge:

Chromoxyd	0,30 Grm.	0,761
Eisenoxyd	0,70 „	0,749
Verlust im Wasserstoff	0,213 „	0,230
entsprechend Eisenoxyd	0,705 „	0,7498.

Bei nachheriger Behandlung mit verdünnter Salpetersäure, Wägen des ungelöst bleibenden Chromoxyds und Niederschlagen des Eisenoxyds mit Ammoniak erhielt ich:

Chromoxyd	0,30	Grm.	0,761
Eisenoxyd	0,704	„	0,750.

Diese Zahlen reichen wohl hin zum Beweise, dafs die Trennung und die Bestimmung der beiden Oxyde vollkommen genau sind.

Analyse des Chromeisensteins. — Der Chromeisenstein kann nach folgendem Verfahren mit grofser Genauigkeit analysirt werden. Das fein zerriebene Mineral wird in einem Porçellanschiffchen in eine Porcellanröhre gebracht, welche horizontal in einem Ofen liegt, und bei starker Rothglühhitze während vier Stunden der Einwirkung eines Stroms von trocknem Wasserstoffgas ausgesetzt. Alles Eisenoxyd wird reducirt *). Der Gewichtsverlust giebt die Menge des mit dem Eisen verbunden gewesenen Sauerstoffs an.

Die mit Wasserstoff behandelte Masse wird während vier und zwanzig Stunden mit verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme digerirt; die Säure löst das Eisen und eine Spur von Kalk auf, ist aber ohne Einwirkung auf das Chromoxyd, die Kieselerde, die Thonerde und selbst den Kalk.

Das Eisenoxyd wird mit Ammoniak aus der salpetersauren Lösung niedergeschlagen. Der in der Säure nicht gelöste Theil wird im Silbertiegel mit einem Gemenge von 1 Theil Salpeter, 3 kohlensaures Natron und 3 Aetzkali geschmolzen. Man erhält das wohlgeschmolzene Gemenge während einer Stunde bei anfangender Rothglühhitze.

Die erkaltete Masse wird mit heifsem Wasser behandelt, worin sie sich schnell und ohne Rückstand löst; die Flüssigkeit ist gelb gefärbt. Man setzt zu der wässerigen Lösung soviel

*) Mehrere Chemiker haben behauptet, dafs der Chromeisenstein nur theilweise durch Wasserstoff angegriffen werde; die Reduction geht schwierig und langsam vor sich, aber in vier Stunden kann man alles Eisen reduciren, vorausgesetzt, dafs das Mineral fein gepulvert war.

Salzsäure, bis deutliche saure Reaction vorhanden ist, und dampft sie dann mit Alkohol zur Trockne ab. Den Rückstand behandelt man mit Salzsäure; die Kieselerde bleibt ungelöst. Die saure Lösung enthält die Chlorverbindungen von Chrom, Aluminium und Calcium. Man filtrirt zur Trennung der Kieselerde und fällt mit Ammoniak; der Niederschlag enthält Chromoxyd, Thonerde und etwas Kalk. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, und trocknet und glüht ihn mit den gewöhnlichen Vorsichtsmafsregeln, unter Beachtung des Umstands, dafs man ihn gegen das Ende des Erhitzens lebhaft roth glühen lassen mufs. Um den beigemengten Kalk zu trennen, behandelt man den stark geglühten Niederschlag in der Kälte mit schwacher Essigsäure; man vereinigt die essigsäurehaltige Flüssigkeit mit der ammoniakalischen Lösung, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak und untersucht, ob die Flüssigkeit Magnesia enthält.

Man wägt das von neuem geglühte Gemenge von Chromoxyd und Thonerde, und behandelt dann diefs Gemenge mit Salzsäure, welche nur die Thonerde auflöst; man wägt das ungelöst gebliebene Chromoxyd; man fällt die Thonerde mit Ammoniak. In dem Falle, dafs der Thonerde noch etwas durch die Salzsäure gelöstes Chromoxyd beigemischt wäre, müfste man die Trennung mittelst Kali bewerkstelligen.

Ich konnte nach diesem Verfahren nur Eine Varietät von Chromeisenstein, den von Baltimore, untersuchen. Das Mineral bildet krystallinische, sehr glänzende Körner; eine geringe Menge derselben wird durch den Magnet angezogen. Ich trennte diese vor Ausführung der Analyse; es war Titaneisen.

Die Analyse gab mir folgende Zahlen:

Gewicht des Chromeisensteins	1,561 Grm.
Gewichtsverlust im Wasserstoff	0,144 „
Eisenoxyd, aus der salpetersauren Lösung durch Ammoniak niedergeschlagen . .	0,475 „

Die salpetersaure Lösung enthielt aufserdem eine Spur Kalk. Es ist zu beachten, dafs der Gewichtsverlust 0,144 einer Menge

Eisenoxyd = 0,4694 entspricht, beinahe = 0,475, wie sie durch Fällung mit Ammoniak gefunden wurde; dieses beweist, dafs das Eisen in diesem Mineral als Eisenoxyd enthalten ist.

Kieselerde oder Titansäure	0,035 Grm.

Ich konnte bei dieser geringen Menge die Titansäure nicht mit Gewifsheit unterscheiden.

Chromoxyd	1,002 Grm.
Thonerde	0,030 „
Kalk	0,032 „

Das Mineral enthält keine Magnesia.

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung für 1 Theil des Minerals :

Eisenoxyd	0,3004
Thonerde	0,0196
Kalk	0,0202
Kieselerde, Titansäure?	0,0221
Chromoxyd	0,6337
	0,9960.

Ich will hinsichtlich dieser Zusammensetzung nur eine einzige Bemerkung machen : Der Sauerstoffgehalt des Eisenoxyds und der Thonerde ist nahezu die Hälfte des Sauerstoffgehalts des Chromoxyds. Ich denke nächstens andere Varietäten des Chromeisensteins zu untersuchen und zu prüfen, ob dieses Verhältnifs constant ist.

Mehrere Mineralien können leicht mit Hülfe des trocknen Wasserstoffgases zerlegt werden. Ich hoffe bald die vorstehenden Beobachtungen vervollständigen zu können, und mit einiger Sicherheit die chemische Zusammensetzung einer gewissen Zahl von Substanzen zu bestimmen, die durch Säuren schwierig oder gar nicht angegriffen werden.

Untersuchungen über das Phenol (Phenylhydrat); von *August Cahours* *).

Wenn man bei dunkler Rothglühhitze krystallisirte Anissäure mit überschüssigem Baryt oder Kalk destillirt, so zersetzt sich die Anissäure zu Kohlensäure, welche mit der Basis vereinigt bleibt, und zu einer flüchtigen Verbindung, *Anisol*, dessen Zusammensetzung sich von der des Phenols um $C_2 H_2$ unterscheidet. Später beobachtete ich, dafs das salicylsaure Methyloxyd, welches mit der Anissäure isomer, aber doch in seinen Eigenschaften davon sehr verschieden ist, unter denselben Umständen gleichfalls Anisol giebt, genau denselben Körper, welcher bei der Zersetzung der Anissäure entsteht.

Die Entstehung des Anisols aus salicylsaurem Methyloxyd — welches letztere man betrachten kann als Salicylsäure, in welcher 1 Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivalent Methyl $C_2 H_3$ ersetzt ist — liefs mich schon vor mehreren Jahren annehmen, dafs das Anisol wohl Methyl-Phenol seyn könne, das heifst Phenol, in welchem H durch $C_2 H_3$ ersetzt ist, wo denn die Formel für dasselbe wäre :

$$\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O_2 \\ C_2 H_3 \end{matrix}\right\} = C_{14} H_8 O_2.$$

Das salicylsaure Aethyloxyd bildet ebenso, unter dem Einflufs der Wärme und von Basen, eine dem Anisol homologe Verbindung, welche ich als *Phenetol* bezeichnet habe, und deren Formel sich schreiben läfst :

$$\left.\begin{matrix} C_{12} H_5 O_2 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} = C_{16} H_{10} O_2.$$

Man kann sich nun fragen, ob das Anisol und das Phenetol, welche von dem Phenol um $C_2 H_2$ und $2\ C_2 H_2$ verschieden sind,

*) Compt. rend. XXXII, 60.

wirklich die Homologe dieses Körpers sind, oder nur Verbindungen, welche mit diesen Homologen isomer sind.

Bei der Einwirkung der Ameisensäure auf die verschiedenen bekannten Alkoholarten erhält man eine Reihe von Verbindungen, welche als ameisensaures Methyloxyd, ameisensaures Aethyloxyd, ameisensaures Amyloxyd bezeichnet worden sind, und deren Zusammensetzung sich in folgender Weise darstellen läfst :

$C_2\ H_2\ O_4$ Ameisensäure; entsprechend 4 Vol. Dampf

$\left.\begin{matrix} C_2\ HO_4 \\ C_2\ H_3 \end{matrix}\right\} = C_4\ H_4\ O_4$ Ameisens. Methyloxyd; entspr. 4 „ „

$\left.\begin{matrix} C_2\ HO_4 \\ C_4\ H_5 \end{matrix}\right\} = C_6\ H_6\ O_4$ „ Aethyloxyd; „ 4 „ „

$\left.\begin{matrix} C_2\ HO_4 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}\right\} = C_{12}H_{12}O_4$ „ Amyloxyd; „ 4 „ „

Diese Verbindungen unterscheiden sich, wie man sieht, von der Ameisensäure nur durch den Mehrgehalt an C_2H_2, $2\,C_2H_2$, $5\ C_2\ H_2$, und sind isomer mit der Essigsäure, der Propionsäure und der Capronsäure. Nur diese letztern sind die wahren Homologe der Ameisensäure, sofern sie dasselbe chemische Verhalten zeigen wie diese, was die isomeren Aetherarten nicht thun.

Ich glaubte, dafs es sich eben so verhalten könne mit dem Anisol und dem Phenetol, welche unter dem Gesichtspunkt der chemischen Eigenschaften betrachtet keine Analogie mit dem Phenol darbieten, und dafs diese Körper sich wohl zu dem Phenol verhalten möchten, wie das ameisensaure Methyloxyd und das ameisensaure Aethyloxyd zu der Ameisensäure.

Um diese Frage zu lösen, befolgte ich die neuerdings von Williamson *) angewendete Methode. Ich liefs Jodmethyl und Jodäthyl auf die Verbindung von Phenol mit Kali in zugeschmolzenen und auf 100 bis 120° erhitzten Glasröhren ein-

*) Diese Annalen LXXVII, 37. D. R.

wirken; die Einwirkung fand ziemlich schnell statt, und es bildeten sich Verbindungen, welche nach dem Resultat der Analyse und der Untersuchung der Eigenschaften mit Anisol und Phenetol vollkommen identisch sind. Dieselben Resultate erhielt ich, indem ich die Verbindung von Phenol und Kali mit methylätherschwefelsaurem und mit ätherschwefelsaurem Kali destillirte.

Indem ich an der Stelle von Jodmethyl oder Jodäthyl Jodamyl anwendete, erhielt ich eine neue, den vorhergehenden analoge Verbindung. Diese, welche ich als *Phenamylol* bezeichne, ist ein farbloses Oel, leichter als Wasser, angenehm aromatisch riechend, bei 224 bis 225° kochend. Die Analyse des Phenamylols führt zu der Formel

$$C_{22}H_{16}O_2 = \left\{ \begin{array}{l} C_{12}H_5O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{array} \right. .$$

Rauchende Salpetersäure greift dasselbe mit Heftigkeit an, und verwandelt es in ein schweres Oel, welches bei Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium eine krystallisirbare und krystallisirbare Salze bildende Base giebt. Ich bezeichne diese letztere, welche dem Nitranisidin *) homolog ist, als *Nitro-Phenamylidin* (phénamylidine nitrique).

Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe; die Lösung giebt auf Zusatz von Wasser keinen Niederschlag, mit kohlensaurem Baryt ein krystallisirbares Barytsalz.

Die Bildung des Anisols, Phenetols und Phenamylols durch die Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl und Jodamyl auf die Verbindung von Phenol und Kali kann über die wahre Constitution der ersteren Verbindungen keinen Zweifel lassen. Diese Verbindungen verhalten sich offenbar zu dem Phenol, wie die verschiedenen zusammengesetzten Aetherarten zu den ihnen entsprechenden Säuren, welche Ansicht man auch hinsichtlich der Constitution jener Aetherarten haben möge.

---

*) Diese Annalen LXXIV, 301. D. R.

Die vorhergehenden Untersuchungen bestätigen also die Hypothese, welche ich vor mehreren Jahren hinsichtlich der Constitution des Anisols und des Phenetols aussprach, wo ich diese Verbindungen als ätherartige betrachtete.

Ich will endlich noch Einiges über eine Verbindung mittheilen, welche ich bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Salicylol (Salicylwasserstoff) erhalten habe.

Diese Verbindung krystallisirt in vierseitigen glänzenden Prismen, welche bei geringer Erwärmung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und etwas stärker erwärmt zu dünnen Nadeln sublimiren. Sie hat die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Parasalicyls. Ihre Bildung läfst sich ausdrücken durch die Gleichung

$$C_{14} H_5 Cl O_2 + C_{14} H_6 O_4 = Cl H + C_{28} H_{10} O_6.$$

Untersuchungen über die amidartigen Verbindungen des Cyans;

von *Cloëz* und *Cannizzaro* *).

Durch Zusammenbringen von gasförmigem Chlorcyan und Ammoniakgas hat Bineau einen festen Körper erhalten, welchen er als *Chlorcyan-Ammoniak* bezeichnete und für dessen Zusammensetzung er die Formel

$$Cy\ Cl + 2\ NH_3$$

aufstellte. Als wir versuchten, mit Chlorcyan und den neuen von Wurtz entdeckten Basen die entsprechenden Verbindungen darzustellen, erhielten wir Resultate, welche eine wiederholte

*) Compt. rend. XXXII, 62.

Untersuchung der von Binéau beschriebenen Verbindungen nöthig machten; wir haben bald die Gewifsheit erlangt, dafs das s. g. Chlorcyan-Ammoniak nicht eine reine chemische Verbindung ist, sondern ein Gemenge von Chlorammonium und einem amidartigen Körper, welchen wir isoliren konnten und dessen Zusammensetzung nach unsern Analysen sich ausdrücken läfst durch eine der Formeln

$$Cy, NH_2; \quad N \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cy \end{matrix} \right. ; \quad C_2 H_2 N_2.$$

Nichts ist übrigens leichter, als sich die Bildung dieses Körpers, welchen wir als *Cyanamid* bezeichnen, zu erklären; in der That ist

$$Cy\,Cl + 2\,NH_3 = NH_3, H\,Cl + Cy, NH_2.$$

Das bequemste Verfahren, um Cyanamid darzustellen, besteht darin, einen Strom von gasförmigem Chlorcyan in eine Auflösung von Ammoniakgas in wasserfreiem Aether zu leiten; es scheidet sich Chlorammonium ab, welches man durch Filtriren trennt, und bei dem Abdestilliren des Aethers im Wasserbad erhält man als Rückstand vollkommen reines Cyanamid.

Das Cyanamid ist weifs, krystallisirbar; es schmilzt bei 40°, kann aber weit unter dieser Temperatur flüssig bleiben. Wir haben eine gewisse Menge dieser Substanz während vier und zwanzig Stunden im flüssigen Zustande an einem Orte aufbewahrt, dessen Temperatur 12° nicht überstieg; aber man brauchte die Substanz nur mit dem dünn ausgezogenen Ende einer Pipette zu berühren, um zu bewirken, dafs sie augenblicklich fest wurde.

Gegen 150° zeigt das Cyanamid eine beachtenswerthe Erscheinung; es wird plötzlich unter starker Wärmeentwicklung fest. Die Zusammensetzung des so entstehenden Körpers ist dieselbe wie die des Cyanamids, aber seine Eigenschaften sind andere; sie sind vollkommen die des *Melamins*, welches man nach dieser neuen Art der Bildung als das Amid der Cyanursäure zu betrachten und als *Cyanuramid* oder *Cyanuramin* zu

bezeichnen hätte, unter der Voraussetzung, dafs es aus dem Cyanamid entstehe, indem sich drei Atome des letztern zu einem einzigen vereinigen.

Trockne Luft verändert das Cyanamid nicht; Wasser löst es mit Leichtigkeit, aber bei dem Abdampfen der Lösung erhält man einen in Wasser beinahe unlöslichen Rückstand, von welchem wir vermuthen, dafs er Cyanuramin sey.

Alkohol und wasserfreier Aether lösen das Cyanamid ohne Zersetzung; die Alkalien zersetzen es; mit einigen Säuren, namentlich mit Salpetersäure *), bildet es krystallisirbare Verbindungen, welche wir genauer untersuchen werden.

Die flüchtigen Basen von Wurtz und eine grofse Anzahl organischer Basen verhalten sich zu dem Chlorcyan in derselben Weise, wie das Ammoniak; man erhält im Allgemeinen ein salzsaures Salz der Basis und eine entsprechende amidartige Cyanverbindung. Wir haben schon mehrere solcher Verbindungen erhalten, aber erschöpfender haben wir nur die durch Einwirkung von Chlorcyan auf Methylamin, Aethylamin und Amylamin entstehenden untersucht, nämlich das *Cyanomethylamid*, das *Cyanäthylamid* und das *Cyanamylamid*. Diese Verbindungen bilden eine Reihe, deren erstes Glied das Cyanamid ist, wie die folgende Uebersicht zeigt :

Cyanamid . . Cy, NH_2 $= \left(\begin{matrix}H_2\\Cy\end{matrix}\right) N = C_2\,H_2\,N_2$

Cyanomethylamid Cy, $C_2\,H_4\,N = C_2 \left(\begin{matrix}H_4\\Cy\end{matrix}\right) N = C_4\,H_4\,N_2$

Cyanäthylamid . Cy, $C_4\,H_6\,N = C_4 \left(\begin{matrix}H_6\\Cy\end{matrix}\right) N = C_6\,H_6\,N_2$

Cyanamylamid . Cy, $C_{10}H_{12}N = C_{10}\left(\begin{matrix}H_{12}\\Cy\end{matrix}\right)N = C_{12}H_{12}N_2$.

In gewissen Fällen kann die Einwirkung des Chlorcyans auf eine Base zu der Entstehung einer neuen Base Anlafs geben,

*) Die Salpetersäure, in kleiner Menge einer ätherischen Lösung von Cyanamid zugesetzt, bildet salpetersauren Harnstoff.

wie es z. B. Hofmann für das Anilin beobachtet hat. Die so entstehenden Basen können betrachtet werden als gepaarte Verbindungen der amidartigen Cyanverbindung der angewendeten Base und dieser Base selbst. Nach dieser Betrachtungsweise liefse sich das *Melanilin* von Hofmann durch die Formel repräsentiren :

$$\underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{C_{12}\left(\begin{smallmatrix}H_6\\Cy\end{smallmatrix}\right)N}_{\text{Cyananilid}} = \underbrace{C_{26}\,H_{13}\,N_3}_{\text{Melanilin.}}$$

Bromcyan und Jodcyan wirken auf das Ammoniak und die flüchtigen Basen in der Art ein, dafs ein Gemenge von bromwasserstoffsaurer oder jodwasserstoffsaurer Basis und einer entsprechenden amidartigen Cyanverbindung entsteht; die von Bineau als *Bromcyan-Ammoniak* und *Jodcyan-Ammoniak* beschriebenen Körper sind somit von der Liste der wahren chemischen Verbindungen zu streichen.

Das feste Chlorcyan sollte mit Ammoniak ein Gemenge von Chlorammonium und *Cyanuramin (Melamin)* bilden. Wir sind mit der experimentalen Prüfung dieser Vermuthung beschäftigt.

Vorläufige Mittheilung über ein chlorhaltiges Zersetzungsproduct des Kreosots;

von Dr. *von Gorup-Besanez* *).

Bereits vor längerer Zeit hatte ich einige vergleichende Versuche mit ächtem, aus Buchenholztheer bereitetem Kreosot, und mit der jetzt unter dem Namen Kreosot in den Handel kommenden Phenylsäure angestellt. — Ich will nicht läugnen,

*) Briefliche Mittheilung.

dafs ich dabei, gestützt auf die zahlreichen Analogien dieser beiden Körper, von der Ansicht ausging, es müsse im Kreosot die Phenylsäure auf irgend eine Weise, vielleicht als Paarling versteckt seyn. Demgemäfs versuchte ich vor Allem die Zersetzungsproducte beider Verbindungen zu studiren.

Dieses Studium überzeugte mich aber bald von der Unrichtigkeit meiner ursprünglichen Ansicht, denn ich konnte auf keine Weise aus ächtem Kreosot die für die Phenylsäure characteristischen Producte erhalten. In der That, behandelte ich Kreosot mit *Salpetersäure* und *Chlorgas*, so erhielt ich, ich mochte den Versuch modificiren wie ich wollte, nie jene Nitro- und gechlorten Säuren, die Laurent aus Phenylsäure erhielt. Ein Gegenversuch lehrte überdiefs, dafs man aus Phenylsäure namentlich die Chlorophenissäure ohne Schwierigkeit und in beträchtlicher Menge erhält. Als ich Kreosot der Einwirkung der *Salzsäure* und des *chlorsauren Kalis* unterwarf, war es mir nicht bekannt, dafs Laurent daraus *Chloranil* erhalten haben wollte. Während Phenylsäure bei dieser Behandlung mit Leichtigkeit, in Zeit von wenigen Minuten Chloranil liefert, wie ich mich wiederholt überzeugte, erhielt ich aus ächtem Kreosot auch nach *mehrstündiger* Behandlung keines, sondern eine zähe paradiesapfelrothe, durchdringend riechende und die Augen zum Thränen reizende Masse, welche in Alkohol und Aether löslich ist. Unter Abschlufs der Luft aufbewahrt, bilden sich darin allmählig wenige dunkelbraunrothe Krystalle, welche bei gelindem Erwärmen schmelzen, und sich stärker erhitzt vollkommen verflüchtigen.

Als ich später Laurent's Angabe gelesen hatte, unterwarf ich nochmals eine Parthie Kreosot der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali, setzte dieselbe jedoch *durch mehrere Tage* fort. Nach Verlauf von etwa 36stündiger Einwirkung bildeten sich in der zähen oben beschriebenen Masse gelbe goldglänzende Blättchen, welche allmählig an Menge

zunahmen, so dafs endlich die ganze Masse von denselben gleichmäfsig durchsetzt erschien. Ich unterbrach nun die Operation und behandelte mit kaltem Weingeist, welcher die Krystalle ungelöst zurückliefs. Aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt zeigten dieselben die gröfste Aehnlichkeit mit Chloranil, namentlich auch die Erscheinung des Irisirens bei der Sublimation und der Ausscheidung aus den Lösungen. Ich hielt sie in der That für Chloranil und legte sie vorläufig bei Seite.

In diesen Tagen nun erlaubte es mir meine Zeit zur Elementaranalyse zu schreiten, und ich überzeugte mich bald auf diesem Wege, dafs dieser Körper, wenngleich ähnlich, doch keineswegs Chloranil sey. Er enthält *Wasserstoff*, und stimmt nach den bisher mit mehrfach umkrystallisirtem, zum Theil auch *sublimirtem* Material angestellten Analysen am besten mit der Formel

$$C_{12}\ H_3\ Cl_3\ O = C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_3 \end{matrix} \right. O.$$

Der Kohlen- und Wasserstoffgehalt wurde in *drei* sorgfältig ausgeführten Analysen sehr übereinstimmend gefunden. Wegen Mangel an Material konnte ich aber erst eine einzige Chlorbestimmung anstellen. In den nächsten Tagen hoffe ich neues Material zu erhalten, und werde dann sogleich die Analysen vervollständigen.

Sollte die Formel dieses Körpers, für den ich *vorläufig* den Namen *Chlorkreosot* vorschlage, richtig seyn, so wäre durch seine Auffindung wahrscheinlich ein Schritt zur Ermittlung der eigentlichen Constitution des Kreosots gethan. Nehmen wir nämlich an, dafs dieser Körper durch Substitution von 3 H durch 3 Cl entstanden ist, so mufs im Kreosot eine Verbindung von der Formel $C_{12}\ H_6\ O$ enthalten, oder das Kreosot selbst mufs nach dieser Formel, etwa $C_{12}\ H_6\ O + HO$ zusammengesetzt seyn. So wie ich neues Material erhalte, werde ich auf diese Verhältnisse natürlich ganz besondere Rücksicht nehmen,

und aufserdem auch die Eigenschaften des neuen Körpers genauer zu studiren Gelegenheit haben. Von dem Chloranil unterscheidet er sich namentlich auch dadurch, dafs er in kaltem Alkohol viel löslicher ist, und in heifsem Alkohol wenigstens scheinbar längere Zeit zur *vollständigen* Lösung bedarf.

Das Kreosot, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, habe ich von Batka in Prag bezogen, aber immer genau vorher durch Bestimmung des Siedepunctes und specifischen Gewichtes controlirt. Einmal erhielt ich ein Kreosot, welches mit Chlor Chlorophenissäure gab. Auf meine bestimmte Erklärung, dieses Kreosot sey verfälscht, erfolgte das *Geständnifs*, in seiner Abwesenheit sey eine Verwechslung vor sich gegangen.

Ueber den, gewöhnlich als Jodstickstoff bezeichneten, explodirenden Körper;

von *J. H. Gladstone.*

(Gelesen vor der Chemical Society in London.)

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht, die Zusammensetzung des sogenannten „*Jodstickstoffs*“ festzustellen, unternommen; dieser Körper, der durch die Einwirkung der Lösungen von Jod und Ammoniak auf einander gebildet wird, war schon vielfach Gegenstand der Nachforschung, und das Studium seiner Reactionen durch verschiedene Chemiker hat zu vier verschiedenen Formeln für denselben geführt. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Substanz explodirt, schliefst die gewöhnliche Methode der Analyse aus, da es unmöglich seyn würde, nach dem Trocknen eine Portion derselben mit Sicherheit auf die Wagschale zu bringen, allein vielfache Zersetzungen, welchen man

das schwarze Pulver unterwerfen kann, scheinen indirecte Methoden zur Bestimmung der relativen Verhältnisse der diesen Körper constituirenden Elemente darzubieten. Bis jetzt hat nur Bineau *) einige dieser Zersetzungsprocesse studirt, und derselbe gab, auf seine Versuche gestützt, dem sogenannten Jodstickstoff die Formel NHJ_2. Die Richtigkeit dieser Formel wird durch die unten aufgeführten Resultate bestätigt.

Die von mir angewandte Substanz wurde immer durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Jod mit überschüssigem Ammoniak dargestellt. Das bei diesem Processe gebildete schwarze Pulver wurde durch Uebergiefsen mit destillirtem Wasser und Decantiren vollständig ausgewaschen. Bei dieser Zersetzung wurde eine Quantität Jodammonium gebildet, deren Gehalt an Jod nur wenig mehr als die Hälfte des angewandten Jods betrug. Von Jodsäure erhielt ich nur Spuren. Dieser Umstand steht der von Mitscherlich für das schwarze Pulver angenommenen Formel NJ entgegen, denn da

$$4\ NH_3 + 4\ J = NJ + 3\ NH_4J,$$

so würde das erhaltene Jodammonium grade drei Viertheile des angewandten Jods enthalten müssen; allein er ist nicht mafsgebend dafür, ob 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff in dem Ammoniak durch Jod vertreten werden, denn

$$2\ J + 2\ NH_3 = NH_4J + NH_2J \quad \text{(Millon)}$$
$$4\ J + 3\ NH_3 = 2\ NH_4J + NHJ_2 \quad \text{(Bineau)}$$
$$6\ J + 4\ NH_3 = 3\ NH_4J + NJ_3.$$

Das schwarze Pulver erleidet in reinem Wasser eine freiwillige Zersetzung. Es entwickeln sich Gasblasen, Jod wird frei und die sauer reagirende Lösung enthält Jodwasserstoffsäure, Jodsäure und Ammoniak. Bei einem Versuche, diese Zersetzung als Mittel zur Analyse zu benutzen, fand sich das Verhältnifs der Jodsäure zu der Jodwasserstoffsäure wie 1 : 8,44 Atomen,

*) Ann. chim. phys. [3] XV, 71. Diese Annalen LVI, 209.

allein es ist nicht wahrscheinlich, dafs dieses Verhältnifs in jedem Falle das nämliche ist. Setzt man dem Wasser, in welchem sich das schwarze Pulver befindet, Ammoniak zu, so wird die freiwillige Zersetzung verhindert, durch Zusatz von Kali wird sie im Gegentheil beschleunigt; ebenso wirken die Säuren im Allgemeinen. Eine Lösung von kohlensaurem Kali hat ziemlich dieselbe Wirkung, wie reines Wasser. Chlor zerstört das schwarze Pulver, aber nicht augenblicklich; bromhaltiges Wasser bewirkt sofortige Zersetzung. Durch starke Salpetersäure wird es heftig angegriffen.

Schwefelwasserstoff verursacht augenblicklich Zersetzung ohne alle Entwicklung von Gas, und es werden dabei nur Ammoniak und Jodwasserstoffsäure gebildet, während sich Schwefel niederschlägt. In dieser Reaction war eine leichte Methode zur Bestimmung des relativen Verhältnisses von Jod und Stickstoff gegeben. Das schwarze Pulver wurde in Wasser suspendirt und ein Strom Schwefelwasserstoffgas so lange hindurch geleitet, bis die Lösung, welche zuerst eine rothe Färbung annahm, farblos geworden war und stark nach dem Gase roch. *Sie* wurde dann gelind erhitzt und filtrirt; die Jodwasserstoffsäure wurde in der Form des Silbersalzes gefällt, der Ueberschufs an Silber durch Zusatz eines grofsen Ueberschusses an Salzsäure entfernt und das gebildete Chlorammonium nach der gewöhnlichen Methode bestimmt. Das auf diese Art erhaltene Platinammoniumchlorid betrug 5,83 Grs., das Jodsilber 12,53 Grs., und diese Gewichte entsprechen

0,366 Grs. Stickstoff.
6,75 „ Jod.

Dividirt man diese Zahlen mit den Atomgewichten der betreffenden Elemente, so erhält man

Stickstoff 261
Jod . 533,

und das Verhältnifs des Stickstoffs zum Jod ergiebt sich wie 1 : 2,04 Atomen.

Die Einwirkung der schwefligen Säure schien einen Weg zur Bestimmung der relativen Verhältnisse des Stickstoffs, des Jods und des Wasserstoffs darzubieten, vorausgesetzt, dafs dieses letztere Element einen Bestandtheil des schwarzen Pulvers bildete. Die Umwandlung der Substanz in Ammoniak und Jodwasserstoffsäure geht augenblicklich ohne die geringste Gasentwicklung vor sich, wenn man eine zu starke Erhöhung der Temperatur vermeidet; tritt diese ein, so wird eine secundäre Zersetzung eingeleitet. Ein Theil der schwefligen Säure verwandelt sich zu gleicher Zeit in Schwefelsäure, deren Menge natürlich der zur Bildung des nöthigen Wasserstoffs zersetzten Wassermenge äquivalent ist. Der Versuch wurde in der Art angestellt, dafs eine mit Sorgfalt bereitete frische Lösung von schwefliger Säure dem in Wasser suspendirten schwarzen Pulver allmälig so lange zugesetzt wurde, bis die Zersetzung vollendet war. Die so erhaltene Lösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt, von denen der eine mit einem Ueberschufs von Salzsäure abgedampft und das in demselben enthaltene Ammoniak in das Platinsalz verwandelt wurde. Der andere Theil wurde vorsichtig gelinde erwärmt, um die überschüssige schweflige Säure auszutreiben, und demselben dann salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, um das Jod zu fällen; endlich wurde die Schwefelsäure als Barytsalz niedergeschlagen. Es wurden 8,65 Grs. Platinammoniumchlorid, 18,53 Grs. Jodsilber und 17,57 Grs. schwefelsaurer Baryt erhalten. Diese Gewichte entsprechen

0,542	Grs.	Stickstoff
9,98	„	Jod
6,04	„	Schwefelsäure.

Dividirt man mit den Atomgewichten, so erhält man

Stickstoff . .	388	oder	1 Aeq.
Jod	788	„	2,03 Aeq.
Schwefelsäure .	1520	„	3,92 „

Hierdurch wird das frühere Resultat bestätigt und aufserdem die Gegenwart von 1 Aequivalent Wasserstoff in dem schwarzen Pulver dargethan; denn 1 Atom Ammoniak, 2 Atome Jod und 4 Atome Schwefelsäure können nur aus 4 Atomen schwefliger Säure, 4 Atomen Wasser und NHJ_2 entstanden seyn

$$NHJ_2 + 4\,SO_2 + 4\,HO = NH_3 + 2\,HJ + 4\,SO_3.$$

Serullas *) bemerkte, dafs bei der Zersetzung des schwarzen Pulvers mit verdünnter Salzsäure eine rothe Lösung erhalten werde, aus der bei Zusatz eines Alkalis die explodirende Verbindung wieder gefällt werde, wobei übrigens ein Theil derselben stets in ihre Elemente gespalten werde. Millon **) machte ferner die Bemerkung, dafs das schwarze Pulver bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure ohne Gasentwicklung gelöst werde und dafs die Lösung sich gegen Reagenspapier neutral verhalte. Er glaubt, dafs die Substanz zu Ammoniak und den Säuren des Jods zersetzt werde, und schliefst aus dieser eigenthümlichen Reaction, dafs der explodirende Körper die Zusammensetzung NH_2J haben müsse. Es ist schwierig, diese Folgerung aus den gegebenen Umständen zu verstehen; die natürlichere Erklärung würde seyn, dafs das schwarze Pulver — Ammoniak, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch Jod vertreten ist — sich mit der Salzsäure verbinde, wodurch diese neutralisirt werde. Indessen hat Serullas schon vor langer Zeit verschiedene Gründe aufgeführt, welche gegen diese Annahme sprechen; er glaubte, dafs die Lösung neben der Salzsäure noch Jodsäure und Jodwasserstoffsäure enthalte, und wurde in dieser Ansicht durch die Beobachtung bestärkt, dafs die explodirende Verbindung erhalten werde, wenn man eine Mischung dieser beiden Säuren des Jods, besonders bei Gegenwart von Salzsäure, mit Ammoniak übersättigt. Aber gewifs rührt diefs

*) Ann. ch. phys. [2] XLII, 200.

**) Ann. ch. phys. [2] LXIX, 88.

davon her, dafs durch die Einwirkung dieser beiden Säuren aufeinander Jod frei wird; und die Erklärung des genannten ausgezeichneten Chemikers giebt keinen Aufschlufs über den Umstand, dafs man bei der Zersetzung des schwarzen Pulvers durch Wasser, oder eine andere Säure als die Salzsäure, eine Lösung erhält, aus welcher es durch Ammoniak nicht wieder gefällt wird.

Bei der Wiederholung des Versuches fand ich, dafs die bei Behandlung des explodirenden Körpers mit starker Salzsäure erhaltene rothe Lösung nicht eine Spur freien Jodes enthält; sie giebt mit Stärke keine blaue Färbung. Beim Abdampfen zur Trockne auf dem Wasserbad erhält man einen festen Körper von gelblicher Farbe, der in Wasser oder Alkohol löslich ist und sich gegen Reagenspapier neutral oder fast neutral verhält. Fügt man zu einer solchen Lösung Kali oder Barytwasser, so wird das schwarze Pulver wieder gefällt. Bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd erhält man einen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Chlor- und Jodsilber besteht. Schweflige Säure macht Jod frei, und in gröfserer Menge verwandelt sie dieses in Jodwasserstoffsäure. Wenn man die getrocknete Substanz für sich erhitzt, so erleidet sie Zersetzung; es entwickelt sich ein stechender Geruch, dann sublimirt Jod, und zuletzt Chlorammonium. Aether entzieht der eingedampften Lösung ihren Farbstoff und läfst etwas Chlorammonium zurück. Alle diese Reactionen finden ihre Erklärung vollständig in der Annahme, dafs die mit Salzsäure erhaltene Lösung aus einer Mischung von Chlorammonium und Jodchlorür bestehe. Man hat dann folgende Gleichung

$$NH\,J_2 + 3\,H\,Cl = NH_4\,Cl + 2\,J\,Cl,$$

und schon Mitscherlich hat gefunden, dafs der explodirende Körper entstehe, wenn man Jodchlorür mit Ammoniak behandelt. In diesem Falle findet folgende Reaction statt:

$$2\,J\,Cl + 3\,NH_3 = NH\,J_2 + 2\,NH_4\,Cl.$$

Auch das Dreifach-Chlorjod giebt nach diesem Chemiker mit Ammoniak dasselbe schwarze Pulver. Wenn dieses wirklich der Fall ist, so müssen wir annehmen, dafs zu gleicher Zeit eine der Sauerstoffverbindungen des Chlors gebildet werde. Jedenfalls ist eine wässerige Lösung von Dreifach-Chlorjod von sehr ungewisser Constitution, und selbst die aus der Einwirkung von Königswasser auf Jod erhaltene Flüssigkeit kann das Chlorür enthalten. Wenn man Jodsäure in der Kälte in starker Salzsäure löst, so bekommt man eine gelbe Flüssigkeit, mit einem Geruch nach Chlor; allein ich erhielt aus einer solchen Lösung auf Zusatz von Ammoniak ohne vorheriges Erhitzen keinen schwarzen Niederschlag.

In Uebereinstimmung mit dem jetzt angenommenen Gebrauch für die Benennung solcher Verbindungen, welche man als Ammoniak betrachten kann, in dem zwei Aequivalente Wasserstoff durch einen andern Körper vertreten sind, müfste man diese explodirende Verbindung als *Jodimid* bezeichnen.

Als diese Abhandlung vor der Chem. Society gelesen wurde, bemerkte Dr. Playfair, dafs er vor einiger Zeit dasselbe explodirende Pulver durch Zusatz einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk zu einer Lösung von Jodammonium erhalten habe. Er glaubte, die Substanzen wirken aufeinander im Verhältnifs ihrer Aequivalente, und da sich diese Reaction leicht durch die Annahme der Formel NH_2J für die Verbindung erklären liefs, so schien ihm dieselbe Millon's Ansicht zu bestätigen. Als ich den Versuch wiederholte, fand ich, dafs aus denselben Salzen, in denselben Verhältnissen, auch eine Verbindung von Bineau's Formel erhalten werden könne, dafs aber dann unter den Zersetzungsproducten Ammoniak seyn müsse. Die Reaction kann auf zwei Arten vor sich gehen, nämlich entweder nach dem Schema

$$CaO, ClO + NH_4J = NH_2J + CaCl + 2HO$$

oder $2(CaO, ClO) + 2NH_4J = NHJ_2 + 2CaCl + 4HO + NH_3$.

Bei der Wiederholung des Versuchs mit Bleichkalk, dessen alkalische Reaction durch eine mehr als hinreichende Quantität Essigsäure weggenommen war, wurde eine grofse Menge Ammoniak in Freiheit gesetzt. Es geht also aus dieser, wie aus jeder andern der von mir versuchten Reactionen dieselbe Zusammensetzung für das explodirende Pulver hervor.

Ueber Zersetzungsproducte des Dinitranilins und des Itaconanilids, und eine verbesserte Methode der Stickstoffbestimmung;

von *J. Gottlieb* *).

Die Analyse einiger von Dinitranilin abgeleiteten Basen und ihrer Salze hat mich längere Zeit beschäftigt. Die meisten der letzteren krystallisiren sehr schön und bieten recht interessante optische Verhältnisse dar, da sich bei ihnen der Dichroismus der Base mit anderen Farben wiederholt. Ein Platindoppelsalz läfst sich wegen eintretender Reduction nicht darstellen. Die Salze mit salpetrigsaurem Kali behandelt liefern neben Stickstoff eine in langen weifsen Nadeln krystallisirende Säure, offenbar ein Oxydationsproduct des in der Basis enthaltenen veränderten Phenyls: $C_{12}\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}N$. Ich bin eben mit der Untersuchung dieser Substanz, so wie einer daraus entstehenden nitrirten Verbindung beschäftigt.

---

*) Briefliche Mittheilung.

Bei Einwirkung des Gemisches von Schwefel- und Salpetersäurehydrat auf Itaconanil tritt mehr NO_4 ein, als man nach dem dießfälligen Verhalten des Citraconanils erwarten sollte. Aus 2 (C_{17} H_6 O_2 N_1) entsteht $C_{34} {H_{11} \atop 5\,NO_4}$ O_4 N_2. Die Versuche, welche ich darüber bisher anstellen konnte, haben diesen Körper nicht zu entziffern vermocht. Mit Basen giebt er eine oder mehrere blutrothe Säuren. Dinitranilin scheint er nicht zu enthalten. Jedenfalls beweist seine Existenz die unzweifelhafte Verschiedenheit in der Constitution der Gruppe C_5 H_2 O_2 in den drei verschiedenen Brenzcitronensäuren.

Die Analyse so vieler Untersalpetersäure enthaltenden Verbindungen veranlaßte mich, eine zuverlässige und gleichzeitig bequemere Weise der Stickstoffbestimmung aufzusuchen, als sie die bisherigen Methoden darbieten. Ich glaube eine solche in einer Modification der Delbrück'schen gefunden zu haben. Delbrück verbrennt bekanntlich 30—50 Mllgr. der Substanz mit Kupferoxyd in einem luftleer gemachten Rohre, mißt das feuchte Gasgemenge und nach Absorption der Kohlensäure den trocknen Stickstoff. Da bei so wenig Substanz nicht vorauszusetzen ist, daß das im Rohre zurückbleibende Gas mit dem aufgefangenen in seiner Zusammensetzung völlig übereinstimmt, und die Messung zuerst mit feuchtem, später aber mit trocknem Gase vorgenommen wird, ferner die fast immer sich bildenden Wassertropfen Kohlensäure durch Absorption der Bestimmung entziehen müssen, ist Genauigkeit des Resultates wohl nicht zu erwarten, wie auch die meisten angeführten Bestimmungen Delbrück's zeigen.

Ich wende daher 100 bis 120 Mllgr. Substanz an, bringe nach der mit viel Kupferoxyd gemachten Mischung eine 2 Zoll lange Schichte reinen Kupferoxyds, sodann Kupfer und endlich eine zwei Zoll lange Schichte gröblich gepulverten Chlorcalciums in die Röhre, ziehe passend aus, verbinde mit einer 30 Zoll

langen rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre und leite sodann durch zwei Stunden Wasserstoff hindurch. Der hintere Theil des Rohres wird darauf zugeschmolzen, das CuO mäſsig erwärmt und somit der Apparat leer gemacht. Die darauf folgende Verbrennung liefert 90—100 CC. ganz trocknes Gas, wovon ich 36—40 CC. zum Messen verwende. Der Rest dient zur Prüfung auf die Abwesenheit von Stickstoffoxyd, welches ich übrigens bei keinem meiner Versuche bemerken konnte. Die Genauigkeit der Resultate, die in einer etwa eine Stunde andauernden Operation (wenn man von dem nebenbei zu bewerkstelligenden Durchleiten des Wasserstoffes absieht) zu erzielen sind, mögen folgende Beispiele erhärten:

Citracondinitranil gab CO_2 u. N im Verhältniſs	11 : 1,49	statt	11 : 1,50
Dinitranilin	4 : 1,01	„	4 : 1,00
Die neue Base	4 : 1,01	„	4 : 1,00
Die eben erwähnte Verbindung $C_{34}H_{11}O_{24}N_7$	34 : 6,91	„	34 : 7,00.

Die so geringen hier und in allen meinen weiteren dieſsfälligen Bestimmungen vorkommenden, die angeführten, selbst bei viel geringerem Stickstoffgehalt nie übersteigenden Differenzen scheinen die beschriebene Methode bei der Bequemlichkeit und Leichtigkeit in ihrer Durchführung besonders zu empfehlen und ich glaube berechtigt zu seyn, sie bei meinen Versuchen forten anzuwenden.

Notiz über die Anwesenheit des Kreatinins in dem Pferdeharn;

von *N. Socoloff.*

Das Kreatin ist als ein nie fehlender Bestandtheil der Flüssigkeit des Fleisches aller höheren Thierklassen nachgewiesen

Bei Einwirkung des Gemisches von Schwefel- und Salpetersäurehydrat auf Itaconanilid tritt mehr NO_4 ein, als sich nach dem diefsfälligen Verhalten des Citraconanils erwarten liefs. Aus 2 (C_{17} H_8 O_2 N_1) entsteht $C_{34}\,{}_{5\,NO_4}^{H_{11}}\,O_4\,N_2$. Die Versuche, welche ich darüber bisher anstellen konnte, haben diesen Körper nicht zu entziffern vermocht. Mit Basen giebt er eine oder mehrere blutrothe Säuren. Dinitranilin scheint er nicht zu enthalten. Jedenfalls beweist seine Existenz die namhafte Verschiedenheit in der Constitution der Gruppe C_5 H_2 O_3 bei den verschiedenen Brenzcitronensäuren.

Die Analyse so vieler Untersalpetersäure enthaltenden Verbindungen veranlafste mich, eine zuverlässige und gleichzeitig bequemere Weise der Stickstoffbestimmung aufzusuchen, als sie die bisherigen Methoden darbieten. Ich glaube eine solche in einer Modification der Delbrück'schen gefunden zu haben. Delbrück verbrennt bekanntlich 30—50 Mllgr. der Substanz mit Kupferoxyd in einem luftleer gemachten Rohre, mifst das feuchte Gasgemenge und nach Absorption der Kohlensäure den trocknen Stickstoff. Da bei so wenig Substanz nicht vorauszusetzen ist, dafs das im Rohre zurückbleibende Gas mit dem aufgefangenen in seiner Zusammensetzung völlig übereinkömmt, und die Messung zuerst mit feuchtem, später aber mit trocknem Gase vorgenommen wird, ferner die fast immer sich bildenden Wassertropfen Kohlensäure durch Absorption der Bestimmung entziehen müssen, ist Genauigkeit des Resultates wohl nicht zu erwarten, wie auch die meisten angeführten Bestimmungen Delbrück's zeigen.

Ich wende daher 100 bis 120 Mllgr. Substanz an, bringe nach der mit viel Kupferoxyd gemachten Mischung eine 2 Zoll lange Schichte reinen Kupferoxyds, sodann Kupfer und endlich eine zwei Zoll lange Schichte gröblich gepulverten Chlorcalciums in die Röhre, ziehe passend aus, verbinde mit einer 30 Zoll

langen rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre und leite sodann durch zwei Stunden Wasserstoff hindurch. Der hintere Theil des Rohres wird darauf zugeschmolzen, das CuO mäfsig erwärmt und somit der Apparat leer gemacht. Die darauf folgende Verbrennung liefert 90—100 CC. ganz trocknes Gas, wovon ich 36—40 CC. zum Messen verwende. Der Rest dient zur Prüfung auf die Abwesenheit von Stickstoffoxyd, welches ich übrigens bei keinem meiner Versuche bemerken konnte. Die Genauigkeit der Resultate, die in einer etwa eine Stunde andauernden Operation (wenn man von dem nebenbei zu bewerkstelligenden Durchleiten des Wasserstoffes absieht) zu erzielen sind, mögen folgende Beispiele erhärten:

Citracondinitranil gab CO_2 u. N im Verhältnifs 11 : 1,49 statt 11 : 1,50
Dinitranilin . . . . 4 : 1,01 „ 4 : 1,00
Die neue Base . . . . 4 : 1,01 „ 4 : 1,00
Die eben erwähnte Verbindung $C_{34}H_{11}O_{24}N_7$ 34 : 6,91 „ 34 : 7,00.

Die so geringen hier und in allen meinen weiteren diesfälligen Bestimmungen vorkommenden, die angeführten, selbst bei viel geringerem Stickstoffgehalt nie übersteigenden Differenzen scheinen die beschriebene Methode bei der Bequemlichkeit und Leichtigkeit in ihrer Durchführung besonders zu empfehlen und ich glaube berechtigt zu seyn, sie bei meinen Versuchen fortan anzuwenden.

Notiz über die Anwesenheit des Kreatinins in dem Pferdeharn;

von *N. Socoloff.*

Das Kreatin ist als ein nie fehlender Bestandtheil der Flüssigkeit des Fleisches aller höheren Thierklassen nachgewiesen

worden. — Man hat ferner dasselbe, oder das durch Zersetzung daraus entstehende Kreatinin in dem Harn des Menschen aufgefunden, aber es scheint noch nicht untersucht zu seyn, ob das Kreatinin auch ein Bestandtheil des alkalisch reagirenden Harns der Pflanzenfresser sey *). Ich habe daher auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig das Kreatinin im Pferdeharn aufzufinden versucht.

Der frische Harn von Pferden, welcher ziemlich stark alkalisch reagirte, wurde genau mit Salzsäure neutralisirt und auf freiem Feuer stark eingedampft; die Hippursäure wurde hierauf mit Salzsäure abgeschieden und durch Filtration von der Lösung getrennt. — Das Filtrat wurde mit Kalkmilch neutralisirt, hierauf im Wasserbade fast bis zur Trocknifs abgedampft und die abgedampfte Masse in einem Kolben mit Spiritus im Wasserbade gekocht und nach dem Erkalten abfiltrirt. — Die Masse in dem Kolben wurde noch zwei Mal mit frischem Spiritus gekocht und die abfiltrirten Flüssigkeiten jede für sich mit einer geringen Menge der syrupdicken Lösung von neutralem Chlorzink versetzt. — Ueber Nacht hatte sich ein braungelber Niederschlag gebildet, der mit einer starken Loupe und unter dem Mikroscop sich in Gestalt kleiner ganz amorpher Kugeln zeigte. — Die zwei ersten weingeistigen Abkochungen hatten eine ziemlich bedeutende Menge des Niederschlags geliefert, in der dritten war er kaum bemerkbar. — Die sämmtlichen Niederschläge wurden auf einem Filter gesammelt und mit sehr verdünntem Spiritus etwas ausgewaschen, dann in sehr viel kochendem Wasser gelöst und mit einem Ueberschufs von Bleioxydhydrat einige Zeit lang gekocht. — Aus der abfiltrirten und stark eingedampften Flüssigkeit hatten sich nach einiger Zeit etwas gelb gefärbte Krystalle ausgeschieden. — Sie wurden auf einem

*) Heintz (Poggendorff's Annalen LXX, 480) giebt an, Kreatin im Pferdeharn gefunden zu haben. D. R.

Filter gesammelt, etwas ausgewaschen, zwischen Fliefspapier abgeprefst und eine Portion davon mit Kupferoxyd verbrannt. — Durch Verbrennung wurde ein Gasgemenge erhalten, welches auf 446 Volume Stickgas 1184 Volume Kohlensäure enthielt. — Hiernach enthalten die Krystalle auf 8 Aeq. Kohlenstoff 3,01 Aeq. Stickstoff *).

Diese Analyse zeigt daher, dafs die auf die angegebene Weise erhaltenen Krystalle Kreatin oder Kreatinin waren, welche beide auf 8 Aeq. Kohlenstoff 3 Aeq. Stickstoff enthalten.

Um die Krystalle von der geringen Menge beigemengten Farbstoffs zu befreien, wurden sie in kochendem Wasser aufgelöst und mit etwas Blutkohle gekocht. — Die abfiltrirte Flüssigkeit schied beim Abdampfen und Erkalten ganz farblose Krystalle aus.

Dieselben wurden der Analyse unterworfen und gaben hierbei folgende Resultate :

0,5204 Grm. der lufttrocknen Substanz verloren bei 100° 0,0636 Grm. Wasser = 12,22 pC.

Ferner 0,3518 Grm., mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0,4698 Grm. Kohlensäure und 0,2238 Grm. Wasser.

Auf 100 Thle. berechnet, stimmt die gefundene Zusammensetzung mit der des Kreatins überein :

		berechnet		gefunden
8 Aeq.	Kohlenstoff	48	36,64	36,42
3 „	Stickstoff	42	32,06	—
9 „	Wasserstoff	9	6,87	7,07
4 „	Sauerstoff	32	24,43	—
1 Aeq.	Kreatin	131	100,00.	

*) II. Röhre gab auf 80 Vol. Stickstoff 214 Vol. Kohlensäure

III.	„ „ „	64	„ „	168	„	„
IV.	„ „ „	80	„ „	212	„	„
V.	„ „ „	66	„ „	178	„	„
VI.	„ „ „	80	„ „	210	„	„
VII.	„ „ „	76	„ „	202	„	„
		446		1184.		

$N : CO_2 = 3,01 : 8.$

Die lufttrockne Substanz besitzt hiernach die Formel $C_8 N_3 H_9 O_4 + 2 HO$. — Die beiden Wasseratome entsprechen:

	berechnet		gefunden
1 Aeq. trocknes Kreatin	131	87,92	—
2 „ Wasser . . .	18	12,08	12,22
	149	100,00.	

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich, dafs der amorphe Niederschlag Kreatinin-Chlorzink war, welches durch Zersetzung mit Bleioxydhydrat in Kreatin zurückverwandelt wurde. — Es ist daher erwiesen, dafs auch der Pferdeharn Kreatinin enthält.

Ueber Krapp, das Kraut von Asperula odorata und China nova;

von Prof. *Rochleder* *).

Eine Arbeit habe ich über den Krapp gemacht. Die Wurzel der Rubia tinctorum war aus dem Orient; sie enthielt Citronsäure, die auch in dem Kraut und der Wurzel von Richardsonia scabra (Fam. d. Rubiaceae) enthalten ist. Ferner ist im Krapp ein farbloser Körper, $C_{14} H_8 O_9$, enthalten, der beim Kochen mit verdünnten Säuren in $C_{12} H_6 O_5$ (einen grünen Körper) und $C_2 H_2 O_4$ (Ameisensäure) zerfällt. Pectinsäure habe ich so wie Andere ebenfalls gefunden. Das merkwürdigste Product ist eine gelbe krystallisirte Säure, die eine Zusammensetzung hat, welche durch die Formel $C_{72} H_{40} O_{40}$ ausgedrückt wird. In ihrer wässerigen Lösung wird durch Alkalien (die Farbe der alkalischen Lösung ist blutroth, ihr Bleisalz ist zinnoberroth)

*) Briefliche Mittheilung.

oder Säuren beim Erhitzen eine Zersetzung bewirkt, es entsteht Zucker und Alizarin.

$$C_{72} H_{40} O_{40} = \underbrace{C_{12} H_{10} O_{10}}_{\text{Zucker}} + \underbrace{C_{60} H_{30} O_{30}}_{\text{Wasserhalt. Alizarin.}}$$

Aufserdem ist im Krapp nur noch Alizarin und eine unendlich kleine Menge von Purpurin enthalten gewesen *).

Eine Arbeit über das Kraut der Asperula odorata hat Hr. R. Schwarz bei mir gemacht. Es enthält aufser Cumarin eine Gerbsäure von der Formel $C_{14} H_8 O_8$. Aufserdem Spuren von Citronsäure und einer Säure, die Catechusäure zu seyn scheint. Auch ist in diesem Kraut der Körper $C_{14} H_8 O_9$ enthalten, der mit Salzsäure grün wird, den ich beim Krapp erwähnt habe.

Dr. Hlasiwetz hat die China nova untersucht; er hat gefunden, dafs eine Säure darin enthalten ist, von derselben Zusammensetzung wie die Gerbsäure des Kaffees: $C_{14} H_8 O_7$. Sie zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und $C_{12} H_6 O_5$. Das Letztere ist der Ausdruck der Zusammensetzung des rothen Farbstoffes der Chinovarinde. — Aufserdem ist viel Chinovasäure darin enthalten. Diese ist merkwürdiger Weise identisch mit der Säure, die neben Zucker entsteht, wenn verdünnte Säuren in der Wärme auf die Caïncasäure einwirken. Ihre Formel ist, wie dort **) angegeben wurde, $C_{12} H_9 O_3$. (Sie steht zum Aldehyd in demselben Verhältnisse, wie die Cyanursäure zur Cyansäure.) Mit Quarzpulver erhitzt destillirt sehr viel Aldehyd über, nur wenig von anderen Producten.

---

*) Dafs die gelben Farbstoffe des Krapps das Material für die Bildung der rothen Farbstoffe seyen, wobei gleichzeitig vielleicht Zucker entstehe, betrachtete Strecker als wahrscheinlich (Liebig, Poggendorff und Wöhler's Handwörterbuch der Chemie, IV, 610). In einer der neuesten Nummern der Chemical Gazette (15. März 1851) findet sich ein kurzer Auszug aus einer Untersuchung Schunck's, wonach eine aus dem Krapp darstellbare gelbe Substanz, Rubian, unter dem Einflufs von Schwefelsäure oder Salzsäure u. a. Alizarin und eine unkrystallisirbare Zuckerart gebe. D. R.

**) Diese Annalen LXXVI, 341. D. R.

Hr. Schwarz hat aus den ächten Chinarinden (china fusca) ebensoviel Chinovasäure, wie in der China nova enthalten ist, bekommen.

Ueber eine bituminöse Substanz *);
von Prof. *Rochleder.*

Der Körper, dessen Untersuchung wir hier mittheilen, wurde zu feinem Pulver zerrieben und dieses mit 40° Weingeist bei gelinder Wärme digerirt.

Man erhält auf diese Art eine braune, klare Lösung, während der Rückstand schwarz und gelatinös wird.

In dem Weingeist ist ein Harz gelöst, welches nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine durchsichtige, rothbraune, spröde Masse zurückbleibt. (Das Verdunsten wurde im Wasserbade vorgenommen). Es läfst sich leicht zu einem lichtbraunen Pulver zerreiben, wobei es stark electrisch wird. Bei 100° C. läfst es sich trocknen, bei einer höheren Temperatur schmilzt es und verbrennt, angezündet, mit heller, rufsender Flamme. Beim Erhitzen giebt es einen Geruch von sich, der an den erinnert, welchen Bernstein unter denselben Umständen ausstöfst. Wird die weingeistige Lösung mit Wasser vermischt, so wird sie trübe, milchig, setzt aber beim Stehen auch nach langer Zeit nichts ab, auch ist die trübe Lösung durch Filtriren nicht klar zu bekommen. Wird die trübe Flüssigkeit im Wasserbade verdunstet, so setzt sich, nachdem aller Weingeist verflüchtigt ist, eine dunkle spröde Masse an den Wänden des Gefäfses ab.

---

*) Diese Substanz wurde mir von meinem Collegen Herrn Dr. Reufs mitgetheilt, mit dem Ersuchen, die chemischen Verhältnisse derselben auszumitteln. Dr. Rochleder.

sie ist ein Gemenge von noch unverändertem Harz mit einem im Weingeist von 40° nicht mehr löslichen Körper von harziger Beschaffenheit, der sich während der Behandlung gebildet hat.

Bei der trockenen Destillation wird das ursprüngliche Harz unter Rücklassung einer voluminösen, blasigen Kohle zerstört. Es destilliren verschiedene brenzliche Oele über von starkem Geruch nach dem sogenannten *oleum succini empyreumaticum*. Bernsteinsäure konnte unter den Producten der trockenen Destillation nicht nachgewiesen werden.

Das auf die oben angegebene Art rein dargestellte Harz wurde bei 100° C. getrocknet, zur Analyse verwendet. 0,266 Substanz gaben 0,749 Kohlensäure und 0,217 Wasser. Diefs entspricht folgender Zusammensetzung :

			berechnet	gefunden
40	Aeq.	Kohlenstoff	76,80	76,79
28	„	Wasserstoff	8,72	9,06
6	„	Sauerstoff	14,48	14,15
			100,00	100,00.

Stickstoff ist keiner in diesem Harze enthalten, auch liefs es beim Verbrennen keinen feuerbeständigen Rückstand. Diese Formel ist dieselbe, welche nach den Versuchen von Fehling dem Harze des sogenannten Parabalsams zukömmt, welches letztere sich von dem in Rede stehenden Harze durch seine Fähigkeit Krystallgestalt anzunehmen unterscheidet.

So wie das Harz des Parabalsams, besitzt auch dieses Harz schwachsaure Eigenschaften. Es bildet, wie jenes, mit Metalloxyden Salze, welche schwerlöslich im Weingeist und unlöslich im Wasser sind.

Wie schon erwähnt wurde, bleibt bei der Behandlung des bituminösen Körpers mit Weingeist eine schwarze gelatinöse Materie zurück. Diese wurde so lange mit stark wasserhaltigem Alkohol ausgewaschen, als dieser sich noch färbte. Der Rückstand wurde mit schwacher Kalilauge gelinde erwärmt und die

filtrirte dunkelbraune Lösung mit Salzsäure versetzt. Es entsteht dadurch ein rothbrauner Niederschlag von gallertartiger Beschaffenheit, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen wurde. Bei 100° C. getrocknet, wobei er bedeutend zusammenschrumpft, stellt er eine braune, leicht zerreibliche Masse dar, die ohne Rückstand verbrennt und frei von Stickstoff ist.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

0,366 Substanz gaben 0,901 Kohlensäure und 0,158 Wasser.

Diefs entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung :

		berechnet	gefunden
80 Aeq.	Kohlenstoff	67,22	67,14
34 „	Wasserstoff	4,76	4,79
25 „	Sauerstoff	28,02	28,07
		100,00	100,00.

Diese Formel, welche nichts weiter bedeuten soll, als den Ausdrück der gefundenen Zahlenwerthe, stimmt nahe mit den Formeln überein, welche den unter dem Namen Ulmin- und Huminsäure bekannten Körpern zukommen, die sich in der Dammerde, dem Torf, natürlich finden, aus Zucker durch Einwirkung von Säuren künstlich dargestellt werden können.

1) Ulminsäure aus Torf $= C_{80} H_{34} O_{30}$
2) „ „ Zucker $= C_{80} H_{36} O_{32}$ } (Nach Mulder).

Von diesen Körpern unterscheidet sich die erwähnte Substanz nur durch einen Mindergehalt von 5 Aequivalenten Sauerstoff (2) oder 5 Aeq. Sauerstoff und 2 Aeq. Wasser (1).

In der untersuchten bituminösen Substanz sind nur geringe Mengen von feuerbeständigen Bestandtheilen enthalten, sie betragen 2,59 pC. vom Gewichte der mit Alkohol vom Harz befreiten Substanz, gröfstentheils aus Kalkerde und Eisenoxyd bestehend.

Aus diesen Resultaten läfst sich mit Wahrscheinlichkeit schliefsen, dafs die der Untersuchung unterzogene Substanz die Ueberreste von Bäumen vorstellt, deren Gehalt an Harzen und ätherischem Oel in der Form eines Harzes zurückblieb, während die Holzfasern in eine der Ulminsäure nahestehende, moderartige Materie überging. Wie im Torf und diesem ähnlichen Gebilden sind Kali- und Natron-Verbindungen durch Wasser weggeführt worden und nur eine kleine Menge Aschenbestandtheile (Kalk und Eisenoxyd), welche besonders schwerlöslich in Wasser sind, zurückgeblieben.

Ueber das Vorkommen, die Eigenschaften und geognostischen Verhältnisse dieser Substanz wird Herr Prof. Reufs seiner Zeit Bericht erstatten.

Ueber die Veränderung der Ammoniaksalze im Thierorganismus;

von *Bence Jones* *).

In den Philosophical Transactions für 1850 habe ich mitgetheilt, dafs das weinsaure Ammoniak auf das Sauerseyn des Urins einen ganz entgegengesetzten Einflufs ausübt wie das weinsaure Kali, und dafs starke Dosen kohlensauren Ammoniaks die saure Reaction des Urins nicht vermindern.

Ich finde, dafs das weinsaure Ammoniak, das Chlorammonium, das kohlensaure Ammoniak und der Harnstoff bei dem Durchgang durch den Körper theilweise in Salpetersäure ver-

*) Compt. rend. XXXI, 808.

wandelt werden, welche in dem Urin nach der Destillation nachgewiesen werden kann.

Die beste Art, einen Versuch anzustellen, besteht darin, 20 bis 30 Grains Chlorammonium einzunehmen; der drei Stunden später gelassene Urin wird Salpetersäure enthalten.

Bildung von Milchsäure bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk.

Dessaignes *) beschrieb die Bildung von Bernsteinsäure bei der Gährung des neutralen äpfelsauren Kalks; Liebig **) fand, dafs unter gewissen Umständen sich hierbei auch Buttersäure und Essigsäure bilden können. E. J. Kohl ***) theilt folgende Beobachtung mit. Acht Pfund nach der Liebig'schen Methode aus dem Safte fast reifer Vogelbeeren dargestellten neutralen äpfelsauren Kalks wurden mit der von Liebig angegebenen Menge faulenden Caseïns und 30 bis 35 Pfund kalten Wassers verrieben, und bei 15 bis 22° R. gähren lassen; die Gährung trat am folgenden Tage ein und war am achtzehnten Tage vollendet; es entwickelte sich dabei nur Kohlensäure. Es bildete sich vorzugsweise *milchsaurer* Kalk, neben geringen Mengen bernsteinsauren, essigsauren und kohlensauren Kalks.

*) Diese Annalen LXX, 102.

**) Ebendaselbst LXX, 104, 363.

***) Archiv der Pharmacie, zweite Reihe, LXV, 17.

Ausgegeben den 28. Mai 1851.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVIII. Bandes drittes Heft.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen *);

von Dr. *Aug. Wilh. Hofmann.*

X.

Uebergang der flüchtigen Basen in eine Reihe nichtflüchtiger Alkaloïde.

Gelesen vor der Royal Society of London am 3. April 1851.

Vor etwa zwölf Monaten hatte ich die Ehre, der Royal Society eine Reihe von Untersuchungen über die moleculare Constitution der *flüchtigen* organischen Basen **) vorzulegen; in der heutigen Sitzung habe ich die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf eine neue Gruppe von Alkaloïden zu lenken, welche, obwohl ihrem Ursprunge nach mit den früher beschriebenen Verbindungen im engsten Zusammenhange stehend, sich dennoch durch ihre Eigenschaften und namentlich durch ihre Nichtflüchtigkeit wesentlich von denselben unterscheiden.

*) Hinsichtlich der früheren, zu dieser Reihe gehörigen Abhandlungen verweisen wir auf diese Annalen LXVI, 129; LXVII, 61 und 129; LXX, 129; LXXIII, 180; LXXIV, 1, 33 u. 118; LXXV, 356.

**) Phil. Trans. I, 1850; 92. Diese Annalen LXXIV, 118.

Die Glieder dieser neuen Gruppe sind so zahlreich, ihr Verhalten in vielfacher Beziehung so eigenthümlich, ihre Abkömmlinge verzweigen sich nach so vielen Richtungen, dafs es mir bis jetzt unmöglich gewesen ist, das Studium dieser Körper so weit auszuführen, als ich wohl gewünscht hätte. Auch ist es nicht der Zweck dieser Mittheilung, ein vollständiges und im Einzelnen ausgeführtes Bild aller dieser Körper zu geben; meine Aufgabe für den Augenblick war, die Existenz dieser Körper festzustellen, ihre Beziehungen zu den *flüchtigen* Basen darzulegen und ihre wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften in allgemeinen Umrissen anzudeuten. Die Beschreibung der Verbindungen, welche diese Körper eingehen, sowie ihre endlosen Zersetzungsproducte — deren Studium mehr Muse erfordert, als das bewegte Jahr 1851 zu versprechen scheint — mufs einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben.

In der eben angeführten Untersuchung war ich zu der Ansicht gelangt, dafs sich die Mehrzahl der flüchtigen Basen durch den allgemeinen Ausdruck

$$\left.\begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix}\right\} N$$

darstellen lasse, eine Formel, welche, wenn $x = y = z = H$, mit der des Ammoniaks zusammenfällt. Der Versuch hatte gezeigt, dafs die Glieder x, y, z eine grofse Reihe von Kohlenwasserstoffen, besonders aber die sogenannten Alkohol-Radicale $[C_n H_{(n+1)}]$ repräsentiren. Ein weiterer Verfolg dieses Gegenstandes hatte zu einer Eintheilung der flüchtigen Basen geführt, welche sich auf die Anzahl der noch vorhandenen Aequivalente *basischen* *) Wasserstoffs in den verschiedenen Körpern grün-

---

*) Diese Annalen LXXIV, 147.

dete, und dieselben als Amid-, Imid- und Nitril-Basen unterscheiden liefs.

Die entwickelte Ansicht über die Constitution der flüchtigen organischen Basen war bis zu einem gewissen Grade das Resultat einer rein theoretischen Auffassung der Frage gewesen; allein sie war so vollkommen mit allen früher beobachteten Thatsachen im Einklange, und hatte sich überdiefs in so vielen, eigens zu ihrer Prüfung angestellten Versuchen bewährt, dafs ich an ihrer Zulässigkeit nicht zweifeln durfte. Nichtsdestoweniger hatten sich mir in der mehrfach erwähnten Arbeit verschiedene Beobachtungen aufgedrängt, welche ich im Sinne dieser Ansicht nicht erklären konnte. Diese Beobachtungen mufsten natürlich neue Versuche veranlassen, deren Resultate ich im Folgenden mittheilen will. Ich darf sogleich anführen, dafs sie sich mit dem früher Ausgesprochenen vollkommen vereinigen lassen, dafs sie mich aber zu einer noch allgemeineren Auffassung dieser Körpergruppen geführt haben.

Nachdem es gelungen war, stufenweise ein, zwei oder drei Aequivalente Wasserstoff in dem Ammoniak durch eine entsprechende Anzahl von Atomencomplexen zu vertreten, warf sich die Frage auf, ob die Agentien, welche diese Substitutionen vermitteln, noch ferner fähig seyen, auf das letzte Product der Reaction einzuwirken. Um diese Frage zu entscheiden, unterwarf ich zwei Nitrilbasen, das Diäthylanilin und das Triäthylamin, einer andauernden Einwirkung des Bromäthyls. Diese Versuche, welche in der früheren Abhandlung (LXXIV, 139—164) genauer beschrieben sind, führten indessen nicht zu einer vollständigen Lösung der Frage. Es war offenbar, dafs unter diesen Verhältnissen eine Reaction eintrat, indem, selbst wenn Basen und Bromäthyl im absolut trocknen Zustande zusammengebracht werden, eine allmälige Veränderung bemerkbar ward,

und kleine Mengen bromwasserstoffsaurer Salze gebildet wurden. Auf der andern Seite aber war es unzweifelhaft, dafs sich diese Reaction von den früheren Stadien des Processes, von der Umwandlung des Ammoniaks in Aethylamin, Diäthylamin u. s. w. wesentlich unterschied, und es wurde überdiefs durch sorgfältige und oft wiederholte Versuche festgestellt, dafs diese Reaction, was immer ihre Natur, in keinem Falle die Bildung *flüchtiger* Basen veranlafste, welche eine gröfsere Anzahl eingetretener Radicaläquivalente enthalten, als die der Untersuchung unterworfene Nitrilbase selbst.

Diese Reaction ist es, welche ich im verflossenen Winter in ausgedehnter Weise und in grofsem Mafsstabe untersucht habe. Durch die Darstellung beträchtlicherer Mengen dieser ziemlich kostbaren und meist nur durch langwierige Processe zu erhaltenden Körper wurden diese Versuche wesentlich erleichtert, und hier darf ich nicht unerwähnt lassen, wie sehr ich der Gesellschaft verbunden bin für das lebhafte Interesse, welches sie diesen Arbeiten geschenkt hat, deren Fortsetzung und demnächstiger Beendigung ihre liberale Municifenz wesentlichen Vorschub geleistet hat.

Einwirkung des Brom- und Jodäthyls auf Triäthylamin.

In der mehrfach angeführten Abhandlung habe ich angegeben, dafs eine Mischung von wässeriger Triäthylaminlösung und Bromäthyl, in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden der Siedhitze des Wassers ausgesetzt, krystallinisch erstarrt und dafs die faserigen Krystalle vorzugsweise aus bromwasserstoffsaurem Triäthylamin bestehen, denen jedoch in der Regel eine gewisse Menge weifser, undurchsichtiger körniger Krystalle beigemischt ist. Ich versuchte die Menge der letzteren durch Anwendung beider Körper im völlig wasserfreien Zustande zu vermehren, fand aber, dafs durch diese Veränderung der Bildungsbedingungen der Verlauf der Reaction wesentlich verzögert

wurde. Dagegen ergab sich, dafs das gewünschte Resultat fast augenblicklich eintrat, wenn man sich statt des Bromäthyls des Jodäthyls bediente, und da dieser Beobachtung sogleich eine vollständige Lösung der in Rede stehenden Frage folgte, so bin ich später nicht mehr auf die Anwendung des Bromäthyls zurückgekommen.

Fügt man zu völlig wasserfreiem Jodäthyl über Kalihydrat getrocknetes Triäthylamin, so erfolgt in der Mischung unter schwacher Wärmeentwicklung eine leichte Trübung. Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft nun die Reaction ganz ruhig, und nach wenigen Tagen ist die Flüssigkeit in eine weifse, feste Krystallmasse verwandelt. Setzt man auf der andern Seite die frisch bereitete Mischung für einige Augenblicke der Temperatur siedenden Wassers aus, so erfolgt eine gewaltsame Reaction, die Flüssigkeit bleibt auch nach Entfernung der Wärmequelle einige Zeit lang in stürmischem Sieden und erstarrt beim Erkalten zu harter Krystallmasse, welche entweder schneeweifs oder von gelblicher Farbe ist, je nachdem entweder das Triäthylamin oder das Jodäthyl im Ueberschufs vorhanden war. Um dem Verlust von Jodäthyl und besonders von Triäthylamin, dem Resultate so langwieriger und kostspieliger Processe vorzubeugen, wurde der Versuch in der Regel in starken Glasröhren, drei bis vier Fufs lang, vorgenommen, welche nach der Aufnahme der Substanzen vor der Lampe zugeschmolzen wurden.

Die erhaltene Krystallmasse löst sich leicht selbst in kaltem Wasser. War das Jodäthyl im Ueberschufs vorhanden, so scheidet sich dieser Körper in schweren Oeltropfen aus und läfst sich leicht durch Destillation wiedergewinnen. In diesem Fall ist die Lösung geruchlos, entweder neutral oder schwach sauer und stets gelb gefärbt. War dagegen die Base im Ueberschufs, so ist die Lösung der Krystalle farblos und stark alkalisch; diese Reaction verschwindet aber beim Sieden, indem

das Triäthylamin entweicht. Die Krystalle sind auch in Alkohol löslich, aber unlöslich in Aether.

Die Reinigung der Krystalle bot keine Schwierigkeit dar; es reichte hin, dieselben in kaltem Wasser zu lösen und freiwillig krystallisiren zu lassen. Es schossen schöne grofse, scharfbegrenzte Krystalle an, welche sich leicht auf mechanischem Wege von einer kleinen Menge einer rothen, krystallinischen, durch die Einwirkung der Luft gebildeten Jodverbindung trennen liefsen. Letztere bildet sich viel reichlicher bei höherer Temperatur, wefshalb die Anwendung heifsen Wassers, in welchem die Krystalle viel löslicher sind, vermieden werden mufs.

Die Krystalle sind wasserfrei; ihr Gewicht bei 100° ist constant.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten :

I. 0,4385 Grm. Krystalle gaben 0,6015 Kohlensäure und 0,3040 Wasser.

II. 0,5538 Grm. Krystalle gaben 0,5050 Jodsilber.

III. 0,5205 „ „ „ 0,4752 „

IV. 0,5000 „ „ „ 0,4552 „

In Procenten :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	37,41	—	—	—
Wasserstoff	7,71	—	—	—
Jod	—	49,29	49,35	49,21.

Der einfachste atomistische Ausdruck, in welchen sich diese Zahlen übersetzen lassen, ist die Formel :

$$C_{16}\ H_{20}\ N\ J,$$

deren theoretische Werthe ich mit den Versuchszahlen zusammenstelle :

		Theorie		Versuch
16 Aeq.	Kohlenstoff	96,0	37,34	37,41
20 „	Wasserstoff	20,0	7,78	7,71
1 „	Stickstoff	14,0	5,45	—
1 „	Jod	127,1	49,43	49,28
		257,1	100,00.	

Die Bildung der weissen Krystalle erfolgt demnach einfach durch directe Verbindung des Triäthylamins mit Jodäthyl :

$$\underbrace{C_{12}\,H_{15}\,N}_{\text{Triäthylamin}} + \underbrace{C_4\,H_5\,J}_{\text{Jodäthyl}} = \underbrace{C_{16}\,H_{20}\,N\,J}_{\text{Neue Verbindung.}}$$

In völligem Einklang mit obiger Formel steht das Verhalten der Krystalle unter dem Einflusse der Wärme. Beim raschen Erhitzen schmelzen sie und zerlegen sich unter Rückbildung von Triäthylamin und Jodäthyl, welche in gesonderten Schichten überdestilliren, sich aber schnell wieder in die ursprüngliche Verbindung verwandeln. Diese Wiedervereinigung erfolgt in der That schon bis zu einem gewissen Grade in dem Retortenhalse, so dafs ich kurz nach Auffindung dieses Körpers der Ansicht war, derselbe sey ohne Zersetzung flüchtig.

Die Existenz einer Verbindung von obiger Zusammensetzung hatte ich keineswegs anticipirt. Sie schien auf den ersten Blick mit den mehrfach erwähnten theoretischen Ansichten in directem Widerspruche zu stehen. Denn war es möglich, die neue Jodverbindung durch Kali in ähnlicher Weise zu zersetzen, wie die früher beschriebenen Brom- und Jodverbindungen, welche sich durch die Einwirkung des Brom-(Jod-)Aethyls auf das Ammoniak, das Aethylamin und Diäthylamin erzeugen, war es möglich, aus dieser Verbindung eine neue flüchtige Base zu erhalten, den vorhergehenden äthylirten Alkaloïden analog, so war kein Grund vorhanden, warum die Aethylirung beim vierten Aethyläquivalent solle stehen bleiben. Im Gegentheil, es erschien dann mehr als wahrscheinlich, dafs die Bildung des Aethylamins, des Diäthylamins und des Triäthylamins, weit entfernt, die Folge einer stufenweisen Ersetzung des Wasserstoffs in dem Ammoniak zu seyn, vielmehr als Einzelfälle einer weit allgemeineren Neigung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, sich in organischen Verbindungen anzuhäufen, betrachtet werden müsse.

Diese Frage war durch den Versuch zu entscheiden.

Vermischt man die Auflösung der Jodverbindung mit Kalilauge, so erstarrt die Flüssigkeit alsbald zur Krystallmasse, welche ich natürlich für die in dem Jodüre enthaltene Base nahm. Die Analyse zeigt aber sogleich, dafs die so gefällte Substanz nichts anderes als die Jodverbindung selbst ist, welche in alkalischer Flüssigkeit sich weniger leicht, als in reinem Wasser, löst; Analyse IV bezieht sich in der That auf eine in angeführter Weise mit Kali behandelte Substanz. — Die Jodverbindung wurde nunmehr mit concentrirtester Kalilösung der Destillation unterworfen; allein selbst während Stunden langen Kochens ging nichts als Wasser über und beim Abkühlen erstarrte der Rückstand in der Retorte zur Krystallmasse reiner Jodverbindung. Bei sehr lange fortgesetztem Kochen schied sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine wässerige Lösung mit obenaufschwimmender Oelschicht. Aber selbst jetzt war keine Zersetzung eingetreten, indem sich das ölartige Liquidum beim Abkühlen in einen Krystallkuchen der reinen Jodverbindung verwandelte. Erst wenn die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft wurde, trat eine Zersetzung ein, allein nicht sowohl durch die Einwirkung des Kalis, sondern vielmehr in Folge der hohen Temperatur, denn die Zersetzungsproducte waren die nämlichen, welche durch die Einwirkung der Wärme allein erhalten wurden.

Das Verhalten der Jodverbindung gegen Kalilauge schliefst, wie man sieht, die Annahme einer engen Analogie dieses Körpers mit den jodwasserstoffsauren Salzen des Aethylamins, Diäthylamins und Triäthylamins völlig aus; alle diese Salze zerlegen sich mit der gröfsten Leichtigkeit unter dem Einflusse der Alkalien.

Allein das Jod, obwohl es durch Kali nicht entfernt werden kann, läfst sich den Krystallen nichtsdestoweniger mit Leichtigkeit durch Silbersalze entziehen; in der That verhalten sich Silber-nitrat, -sulphat oder -oxyd gegen die Jodverbindung ebenso,

wie sie auf Jodkalium oder Jodnatrium einwirken. Setzt man salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung der Jodverbindung, so schlägt sich alsbald Jodsilber nieder, und aus dem Filtrat krystallisirt beim Abdampfen ein Salpetersäuresalz in zerfliefslichen Nadeln. Mit schwefelsaurem Silberoxyd erfolgt eine ganz ähnliche Zerlegung, indem ein Schwefelsäuresalz in Lösung geht. Während dieser Zersetzungen bleiben die Flüssigkeiten vollkommen neutral. Digerirt man dagegen die Lösung der Krystalle mit frisch gefälltem Silberoxyd, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine starkalkalische Reaction an, indem sich ebenfalls Jodsilber ausscheidet. Dieselbe Reaction erfolgt durch die Wirkung des Aetzbaryts auf das soeben erwähnte Schwefelsäuresalz, indem sich schwefelsaurer Baryt niederschlägt.

Diese Reactionen, in ihrer Gesammtheit aufgefafst, zeigen uns eine auffallende Analogie der neuen Verbindung mit den metallischen Jodiden, besonders mit denen der Alkalimetalle. In der That verhält sich die in dem fraglichen Körper mit Jod verbundene Moleculargruppe genau wie Kalium oder Natrium; sie ist in jeder Beziehung ein organisches Metall. Für dieses Metall schlage ich, mit Bezugnahme auf seine Bildung und Zusammensetzung, den Namen *Teträthylammonium* vor, welcher andeuten soll, dafs es vier Aeq. des hypothetischen Aethyls ($C_4 H_5$) und ein Aeq. Stickstoff enthält, und dafs es sich als Ammonium betrachten läfst, in welchem sämmtliche Wasserstoffäquivalente durch eine entsprechende Anzahl von Aethyläquivalenten vertreten sind :

Ammonium	Teträthylammonium
$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N.$

Die neue krystallinische Verbindung mufs demnach als Teträthylammoniumjodid betrachtet werden, und ihre Bildung findet in Folge einer einfachen Umsetzung der Elemente statt,

derjenigen in jeder Beziehung ähnlich, welche die Anhänger der Ammoniumtheorie bei der Bildung des Ammoniumjodids aus Ammoniak und Jodwasserstoffsäure annehmen :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N + HJ = \left(\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\} N\right) J.$$

$$\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\end{matrix}\right\} N + C_4\,H_5\,J = \left(\left.\begin{matrix}C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\\C_4\,H_5\end{matrix}\right\} N\right) J.$$

Es ist nicht meine Absicht, hier näher in die oft besprochene Ammoniumfrage einzugehen; ob die Ammoniumtheorie die Constitution der Ammoniaksalze am richtigsten darstellt oder nicht, mag hier unerörtert bleiben. Die angeführte Betrachtungsweise der neuen Verbindung — welche, wie ich gerne zugebe, mit der Ammoniumtheorie steht und fällt — hat den Vortheil, diese Substanzen in engste Beziehung mit den Verbindungen der Mineral-Chemie zu bringen, wodurch einer leicht verständlichen, wenn auch vielleicht nur provisorischen, Nomenclatur wesentlicher Vorschub geleistet wird.

Es mag nun hier eine Skizze der hauptsächlichsten Teträthylammoniumverbindungen folgen, aus welcher die Eigenthümlichkeit dieser Körpergruppe sogleich hervortreten wird. Ich behalte mir, wie gesagt, vor, weitere Mittheilungen über diese Substanzen in einer späteren Abhandlung zu machen, welche auch eine genauere Beschreibung des Diäthylamins und des Triäthylamins enthalten soll, deren Eigenschaften in der früheren Untersuchung nur kurz berührt wurden.

Unter den verschiedenen Gliedern der Teträthylammoniumgruppe mufste das dem Jodid entsprechende Oxyd, welches in dieser Reihe das Ammoniumoxyd repräsentirt, meine Aufmerksamkeit in vorzüglichem Grade in Anspruch nehmen.

Teträthylammoniumoxydhydrat.

Es wurde bereits oben kurz angegeben, wie diese Substanz dargestellt wird. Wenn das Jodid mit einem Ueberschufs von schwefelsaurem Silberoxyd behandelt wird, so erhält man eine Lösung, aus welcher sich Schwefelsäure und überschüssiges Silberoxyd durch Baryt entfernen läfst. Diefs war in der That das erste Verfahren, nach welchem ich die Base abschied. Es ist aber schwierig, auf diese Weise eine Lösung, die weder Schwefelsäure noch Baryt enthält, zu gewinnen; auch habe ich mich dieses Verfahrens nie wieder bedient, nachdem ich beobachtet hatte, dafs frisch gefälltes Silberoxyd weit einfacher und schneller dieselben Dienste leistet. Fügt man Silberoxyd nach und nach in kleinen Antheilen zu gelinde erwärmter Lösung der Jodverbindung, so verwandelt es sich alsbald in gelbes Jodsilber, welches jedoch beim Umrühren schnell wieder eine weifse Farbe annimmt, so lange noch unzersetztes Jodid vorhanden ist. Allmälig wird die gelbe Farbe permanent, und die Zersetzung ist vollendet, sobald sich die Gegenwart freien Silberoxydes an der Farbe erkennen läfst.

Nach dem Abfiltriren des Silberniederschlages hat man eine klare farblose Flüssigkeit, welche die isolirte Base in Lösung enthält. Sie besitzt eine stark alkalische Reaction, welche sich nicht nur in ihrem Verhalten zu Pflanzenfarben zu erkennen giebt, sondern auch in ihrem ätzenden Geschmack, welcher die Bitterkeit des Chinins mit der Schärfe der kaustischen Alkalien vereinigt. Die concentrirte Lösung wirkt auf die Epidermis wie Kali- oder Natronlösung; reibt man sie zwischen den Fingern, so stellt sich die wohlbekannte Empfindung ein, die unter ähnlichen Umständen von Kalilauge hervorgebracht wird; auch ein ähnlicher Geruch ist wahrnehmbar. Das Teträthylammoniumoxydhydrat verseift die Fette wie Kalilauge. Der Versuch wurde mit Cocosnufsöl angestellt, welches nach halbstündigem Sieden mit dem neuen Alkali in eine schöne weiche Seife verwandelt

war vom Ansehen der gewöhnlichen Kaliseife. Diese Seife wäscht sehr gut, ist aber ziemlich kostspielig.

Ich habe die Analogie der neuen Verbindung mit dem Kali in verschiedenen anderen Richtungen verfolgt. Die Chemiker erinnern sich der bemerkenswerthen Wirkung, welche siedendes Kali auf stickstoffhaltige organische Substanzen ausübt. Mittelst dieses Verfahrens gelang es Fownes, dem Entdecker dieser Reaction, das indifferente *Furfuramid* in die isomere Base *Furfurin* überzuführen. Der Versuch ergab, dafs siedendes Teträthylammoniumoxydhydrat diese moleculare Umsetzung mit derselben Leichtigkeit wie Kalilauge veranlafst.

Wie das Kali zerlegt diese Verbindung den Oxalsäureäther in Oxalsäure und Alkohol, und entwickelt das Ammoniak aus den Ammoniaksalzen schon in der Kälte. Ebenso kann es dem Kali in Trommer's Zuckerprobe substituirt werden. Eine mit Rohr- oder Traubenzucker versetzte Kupferlösung giebt auf Zusatz von Teträthylammoniumoxydhydrat einen lichtblauen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, der sich im Ueberschufs der Base zu tief blauer Flüssigkeit löst, die einen leichten Stich in's Grüne hat. Beim Sieden wird aus der Rohrzucker enthaltenden Lösung ein grüner Niederschlag gefällt, der sich langsam und immer nur sehr unvollkommen in Kupferoxydul verwandelt. Enthielt die Lösung Traubenzucker, so geht die Reduction beim Erwärmen augenblicklich von Statten.

Auch das Verhalten der neuen Base gegen die Metalloxyde stellt dieselbe mit den Alkalien auf eine Linie, wie man sogleich aus folgender Tabelle ersieht, in welcher ich diese Reactionen vereinigt habe :

Barium-Salze . .	Weifser Niederschlag von Barythydrat, der sich im Ueberschusse nicht löst.
Strontium-Salze .	Desgleichen.
Calcium-Salze . .	Desgl.
Magnesium-Salze .	Desgl.

Aluminium-Salze .	Weifser gelatinöser Niederschlag, *löslich* im Ueberschufs der Base.
Chrom-Salze . .	Grünlicher Niederschlag von Sesquioxydhydrat, *unlöslich* im Ueberschufs der Base.
Nickel-Salze . .	Apfelgrünes Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschufs.
Kobalt-Salze . .	Röthliches Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschufs.
Mangan-Salze . .	Weifslicher Niederschlag von Oxydulhydrat, unlöslich im Ueberschufs.
Eisen-Salze :	
Oxydul . . .	Grünes Eisenoxydulhydrat, unlöslich im Ueberschufs.
Oxyd	Braunes Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschufs.
Zink-Salze . . .	Weifses Oxydhydrat, *löslich* im Ueberschufs.
Blei-Salze . . .	Desgleichen.
Silber-Salze . .	Braunes Oxyd, unlöslich im Ueberschufs.
Quecksilber-Salze :	
Oxydul . . .	Schwarzes Oxydul, unlöslich im Ueberschufs.
Oxyd	Rother Niederschlag (wahrscheinlich eine Doppelverbindung), welcher durch einen Ueberschufs der Base zu gelbem Oxyde wird.
Kupfer-Salze . .	Blaues Kupferoxydhydrat, beim Sieden sich schwärzend.
Cadmium-Salze .	Weifses Oxydhydrat, unlöslich im Ueberschufs.
Wismuth-Salze .	Desgleichen.
Antimonoxyd-Salze	Weifses Oxydhydrat, *löslich* im Ueberschufs.
Gold-Salze . . .	Gelber Niederschlag eines Doppelsalzes.
Platin-Salze . .	„ „ der Doppelverbindung.

Diese Tabelle zeigt deutlich, dafs das Verhalten der neuen Base gegen die Metalloxyde — mit Ausnahme des Chromoxyds, welches sich nicht im Ueberschufs der Base löst — mit dem der fixen Alkalien in jeder Beziehung übereinstimmt.

Obwohl kaum erhebliche Resultate erwartend, habe ich nichtsdestoweniger die neue Base der Einwirkung des galvanischen Stromes unterworfen. Die Säule war zu dem Ende in derselben Weise geordnet, wie sie Berzelius in dem berühmten Versuche der Ammoniumamalgambildung anwandte. Allein es zeigte sich nur die gewöhnliche Wasserzersetzung, die jedoch in erhöhtem Mafse aufzutreten schien. — Auch Kaliumamalgam übte nicht die mindeste Wirkung auf die Lösung der Base.

Noch mufs ich einer Reaction gedenken, welche auf den ersten Blick etwas sonderbar erscheint. Vermischt man eine zuvor alkalisch gemachte Lösung von Jodkalium mit Teträthylammoniumoxydhydrat, so schlägt sich alsbald das entsprechende Jodid in prächtigen Krystallen nieder. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs diese Erscheinung durch die Unlöslichkeit der Jodverbindung in alkalischer Flüssigkeit und nicht etwa dadurch bedingt wird, dafs das Jod eine stärkere Anziehung für das Teträthylammonium als für das Kalium hätte.

Eine mäfsig concentrirte Lösung von Teträthylammoniumoxydhydrat läfst sich ohne die geringste Veränderung zum Sieden erhitzen; erst bei sehr lange fortgesetztem Abdampfen tritt allmälig Zersetzung ein. Diese Veränderung erfolgt selbst in dem Wasserbade, wenn die Base nahezu zur Trockne verdampft wird. Die Base läfst sich jedoch über Schwefelsäure und Kalkhydrat unter dem Recipienten der Luftpumpe im trocknen Zustande erhalten. Ich habe mich aber bis jetzt vergeblich bemüht, sie auf diese Weise in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten. Die concentrirte Lösung der Base setzt nach einigen Tagen im luftleeren Raume lange haarfeine Nadeln ab, welche jedoch aufserordentlich zerfliefslich sind und mit der gröfsten Begierde Kohlensäure anziehen. In dieser Beziehung stehen sie dem Kalihydrat kaum nach. Bei längerem Verweilen der Base im luftleeren Raume verschwinden diese Krystalle wieder und die ganze Flüssigkeit trocknet nach und nach zu einer halbfesten Masse ein, welche ebenfalls mit Schnelligkeit zerfliefst und Kohlensäure anzieht. Da keine Aussicht vorhanden war, diese Substanz unverändert in eine Verbrennungsröhre zu bringen, so versuchte ich ihre Zusammensetzung dadurch zu ermitteln, dafs ich eine gewogene Menge der Jodverbindung mit einem Ueberschufs von Silberoxyd zerlegte und das Filtrat unter dem Recipienten der Luftpumpe in einer Glasschale abdampfte, welche beim Herausnehmen aus dem leeren Raume alsbald mit

einer genau aufgeschliffenen Glasplatte verschlossen werden konnte. Das Gewicht des zurückbleibenden Körpers, verglichen mit der Menge des angewendeten Jodids, sollte über die Menge des Wassers in der Verbindung, welche hier allein in Betracht kam, Aufschlufs geben. Diese Versuche haben indefs kein bestimmtes Resultat geliefert. Bald nach der Bildung der Krystalle überzieht sich die Flüssigkeit mit einer Haut, welche die Verdampfung in dem Mafse verzögert, dafs selbst nach mehrwöchentlichem Verweilen im leeren Raume die Schale an Gewicht verliert. Nach so langer Zeit aber, selbst wenn man die gröfste Sorge getragen, die Luft möglichst auszuschliefsen, ist ein Theil der Base unfehlbar in Kohlensäuresalz verwandelt. — Ein ähnlicher in der Amylreihe angestellter Versuch, den ich weiter unten beschreiben werde, war jedoch von besserem Erfolg. Aus diesem Versuche ergiebt sich, der sich selten verleugnenden Analogie der Aethyl- und Amylreihe gemäfs, dafs der Rückstand, welchen man beim Abdampfen der Lösung erhält, das wahre Teträthylammoniumoxydhydrat:

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} NO, HO$$

ist, welches dem Kalihydrat entspricht. Die haarfeinen Krystalle enthalten offenbar überdiefs eine Anzahl Wasseräquivalente; sie können möglicher Weise dem wohlbekannten krystallisirten Kalihydrat, KO, HO + 4 aq., entsprechen, welches sich bei niedrigen Temperaturen bildet.

Es wurde oben angeführt, dafs der Rückstand, welchen man beim Abdampfen einer Lösung von Teträthylammoniumoxydhydrat erhält, sich selbst bei der Temperatur des siedenden Wassers zu zersetzen beginnt. In dieser Umbildung entwickelt sich ein stark ammoniakalischer Geruch, die Substanz schwillt auf und verflüchtigt sich allmälig völlig. Nimmt man die Zerlegung in einem passenden Apparate vor, so ergiebt sich, dafs

unter diesen Umständen drei Zersetzungsproducte auftreten: 1) Wasser, 2) ein höchst alkalisches, in Wasser ziemlich lösliches Oel, und 3) ein entzündliches Gas. Die ölige Base besitzt alle Eigenschaften des Triäthylamins; sie wurde überdiefs durch die Analyse des characteristischen Platinsalzes identificirt.

0,2257 Grm. Platinsalz gaben beim Glühen 0,0725 Platin.

	Theorie	Versuch
Platinprocente im Triäthylamin-Salz	32,12	32,12.

Das entzündliche Gas erwies sich als reines Aethylen (ölbildendes Gas). Es wurde von Brom vollkommen absorbirt, woraus sich sogleich die Abwesenheit von nicht zu der Familie $C_n H_n$ gehörigen Kohlenwasserstoffen ergab. Das auf diese Weise gebildete Oel hatte alle Eigenschaften der bekannten bromirten holländischen Flüssigkeit. In einer Kältemischung erstarrt es zu weifser Krystallmasse, ein Verhalten, durch welches die Bromverbindung des ölbildenden Gases sich leicht von den analogen Verbindungen des Propylens, Butylens und Amylens unterscheiden läfst.

Die Umsetzung des Teträthylammoniumoxydhydrats unter Einflufs der Wärme stellt sich demnach durch folgende Gleichung dar:

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} NO, HO = 2 HO + \left.\begin{matrix} C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \\ C_4 H_5 \end{matrix}\right\} N + C_4 H_4.$$

Diese Umsetzung ist in mehrfacher Beziehung interessant. Einmal liefert sie weitere Bestätigung für die Zusammensetzung der Base; dann aber bietet sie ein neues Verfahren, mittelst dessen das Triäthylamin im Zustande vollkommener Reinheit mit Leichtigkeit erhalten werden kann, denn die vielbesprochene Jodverbindung läfst sich nicht nur aus sehr unreinem Triäthylamin, das noch viel Diäthylamin und Aethylamin enthält, darstellen, sondern auch durch die directe Einwirkung eines Ueberschusses von Jodäthyl auf das Ammoniak selbst. Diese Umsetzung

verdient überdiefs Beachtung, insofern sie einen neuen Fall bietet, in welchem sich die vielfach angenommene Analogie des Aethyljodids und Aethyloxyds (Aethers) verläugnet, eine Thatsache, welche schon lange von Laurent und Gerhardt angedeutet wurde, und welche durch die Untersuchungen Williamson's weitere Bekräftigung erhalten hat. Wäre die Zersetzung des Teträthylammoniumoxyds der des Jodids vollkommen analog, so sollten wir erwarten, dafs ersteres sich in Triäthylamin und Aethyloxyd oder Alkohol spalten werde :

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N\,J = \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N + C_4\,H_5\,J.$$

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N\,O = \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N + C_4\,H_5\,O.$$

Statt des Aethers aber entwickelt sich, wie bereits bemerkt, Wasser und ölbildendes Gas.

Ich habe verschiedene Teträthylammoniumsalze dargestellt. Das Schwefelsäure-, das Salpetersäure-, das Phosphorsäure-, das Kohlensäuresalz, die Chlor- und die Bromverbindung krystallisiren sämmtlich. Allein sie sind alle aufserordentlich löslich und mit Ausnahme des Kohlensäuresalzes zerfliefslich und für die Analyse nur wenig geeignet. Man erhält sie entweder, indem man die kaustische Base mit den bezüglichen Säuren direct sättigt, oder durch Doppelzersetzung. Das Phosphorsäuresalz läfst sich zweckmäfsig erhalten, indem man eine Lösung des Jodids mit einem Ueberschufs von phosphorsaurem Silberoxyd erwärmt, worauf, je nach dem angewendeten Silbersalze, entweder gewöhnlich-phosphorsaures oder pyrophosphorsaures etc. Salz in Lösung geht. Das gewöhnlich-phosphorsaure Salz ist stark alkalisch, gerade so, wie das gewöhnlich-phosphorsaure Natron.

Das Tetrāthylammonium bildet eine groſse Reihe schöner Doppelverbindungen, von welchen ich einige untersucht habe.

Platinsalz. Auf Zusatz einer Lösung von Platinchlorid zu Teträthylammoniumchlorid entsteht ein orangegelber krystallinischer Niederschlag, welcher in jeder Beziehung den entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsalzen gleicht. Wie letztere löst er sich in vielem Wasser, kaum in Alkohol und gar nicht in Aether, und kann aus der wässerigen Lösung in schönen Octaëdern krystallisirt erhalten werden.

Ich habe im Laufe dieser Untersuchungen das in Rede stehende Salz wiederholt dargestellt. Für Analyse I, II und III war es durch Fällen des reinen Chlorids (durch Sättigung der Base mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt) erhalten worden. Analyse IV und V beziehen sich auf Präparate, welche einfach durch Fällung des Jodids mit einem Ueberschuſs von salpetersaurem Silberoxyd, Entfernung des Silberüberschusses mittelst Chlorwasserstoffsäure und Zusatz von Platinchlorid zu der so erhaltenen Mischung von Chlorid und Nitrat dargestellt worden waren. Letzterem Verfahren ist wohl die geringe Abweichung des berechneten Platingehalts von dem gefundenen zuzuschreiben.

I. 0,3837 Grm. Platinsalz gaben 0,4065 Kohlensäure und 0,2100 Wasser.

II. 0,3586 Grm. Platinsalz gaben 0,1056 Platin.
III. 0,2784 „ „ „ 0,0816 „
IV. 0,5228 „ „ „ 0,1526 „
V. 0,6782 „ „ „ 0,1977 „

Procente :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	28,89	—	—	—	—
Wasserstoff	6,08	—	—	—	—
Platin	—	29,48	29,35	29,19	29,16.

Die Formel :

$$C_{16}\,H_{20}\,N\,Cl,\,Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}\,N\,Cl,\,Pt\,Cl_2$$

verlangt die folgenden Werthe, welche ich den Versuchsmittelzahlen gegenüberstelle :

		Theorie		Versuch
16 Aeq.	Kohlenstoff	96,00	28,63	28,89
20 „	Wasserstoff	20,00	5,95	6,08
1 „	Stickstoff	14,00	4,20	—
3 „	Chlor	106,50	31,78	—
1 „	Platin	98,68	29,44	29,27
1 „	Platinsalz	335,18	100,00.	

Goldsalz. Es schlägt sich als citronengelbes schwach-krystallinisches Pulver nieder, wenn man die beiden Chloride mit einander vermischt. In kaltem Wasser und in Chlorwasserstoffsäure ist es nur wenig löslich. Aus heifsem Wasser läfst es sich umkrystallisiren. Ich habe mich mit zwei Metallbestimmungen begnügt.

I. 0,2555 Grm. Goldsalz gaben 0,1075 Gold.
II. 0,4344 „ „ „ 0,1822 „

	I.	II.
Goldprocente	42,07	41,94.

Die Formel :

$$C_{16}\,H_{20}\,N\,Cl,\,Au\,Cl_3 = \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\}\,N\,Cl,\,Au\,Cl_3$$

verlangt folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Teträthylammoniumchlorid	165,50	35,32	—
3 „	Chlor	106,50	22,72	—
1 „	Gold	196,66	41,96	42,00
1 „	Goldsalz	468,66	100,00.	

Quecksilbersalze.

a. *Chlorverbindung.* Vermischt man eine nahezu neutrale Lösung von Teträthylammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid, so schlagen sich schöne krystallinische Blättchen nieder, welche sich in Wasser und Chlorwasserstoffsäure, besonders beim Sieden, leicht lösen. Aus dieser Lösung krystallisiren beim Abkühlen fettglänzende Platten. Die Analyse bezieht sich auf zwei verschiedene Darstellungen, mit A und B bezeichnet. Das Quecksilber wurde als Sulfid bestimmt.

I. 0,4595 Grm. Quecksilbersalz (A) gaben 0,3147 Schwefelquecksilber.

II. 0,396 Grm. Quecksilbersalz (A) gaben 0,402 Chlorsilber.

III. 0,553 „ „ (B) „ 0,558 „

Procente :

	I.	II.	III.
Quecksilber	59,01	—	—
Chlor	—	25,11	25,00.

Der einzige Ausdruck, in welchen sich diese Zahlen übersetzen lassen, ist die Formel :

$$C_{16}\,H_{20}\,N\,Cl,\ 5\,Hg\,Cl = \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,C_5 \end{matrix}\right\}\,N\,Cl,\ 5\,Hg\,Cl,$$

welche folgende Werthe verlangt :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Teträthylammonium	130	15,49	—
6 „	Chlor	213	25,20	25,05
5 „	Quecksilber . . .	500	59,31	59,01
1 „	Quecksilbersalz . . .	843	100,00.	

Diese etwas sonderbare Zusammensetzung — obwohl man von den Quecksilbersalzen weifs, dafs sie sich in ziemlich ungewöhnlichen Verhältnissen mit andern Salzen verbinden — veranlafste mich, eine analoge Jodverbindung darzustellen, deren Zusammensetzung sich der vorhergehenden Formel entsprechend erwies,

b. *Jodverbindung.* Diese Substanz wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten. Kocht man Jodquecksilber mit einer Lösung von Teträthylammoniumjodid, so verliert es sogleich seine rothe Farbe und verwandelt sich in eine gelbe Verbindung, welche schmilzt und sich in Gestalt einer schweren durchsichtigen Flüssigkeit am Boden des Gefäfses sammelt. Beim Erkalten erstarrt sie zu spröder Krystallmasse (I). Dieselbe Substanz bildet sich, wenn man einen grofsen Ueberschufs von Quecksilberchlorid zu einer Teträthylammoniumjodidlösung fügt. Es entsteht eine weifse krystallinische Fällung, welche eine Mischung des in Rede stehenden Doppelsalzes mit einer grofsen Menge der entsprechenden Chlorverbindung ist *). Durch Sieden mit Wasser wird die letztere entfernt, während die erstere als unlösliche geschmolzene Masse zurückbleibt (II).

I. 0,7305 Grm. Quecksilbersalz gaben 0,7402 Jodsilber.
II. 0,8258 „ „ „ 0,8270 „

	I.	II.
Jodprocente	54,34	53,99.

Die Formel :

$$C_{16}\ H_{20}\ N\ J,\ 5\ Hg\ J = \left.\begin{matrix}C_4\ H_5\\ C_4\ H_5\\ C_4\ H_5\\ C_4\ H_5\end{matrix}\right\}\ N\ J,\ 5\ Hg\ J$$

erfordert die folgenden Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Teträthylammonium	130,00	9,37	—
6 „	Jod	758,16	54,61	53,76
5 „	Quecksilber . . .	500,00	36,02	—
1 „	Quecksilbersalz . .	1388,06	100,00.	

Die neue Base bildet verschiedene andere Doppelverbindungen; ihre Analyse würde aber kaum etwas Neues von Belang

*) 6 Aeq. Teträthylammoniumjodid und 30 Aeq. Quecksilberchlorid enthalten die Elemente von 1 Aeq. der Jodquecksilberverbindung und 5 Aeq. der Chlorquecksilberverbindung.

gelehrt haben, wefshalb ich ein genaueres Studium derselben unterlassen habe.

Die Einwirkung der verschiedenen Agentien auf die Teträthylammoniumverbindungen veranlafst die Bildung einer Reihe sehr bemerkenswerther Substanzen. Chlor, Brom und Jod verwandeln die Base in Substitutionsproducte, in denen die basischen Eigenschaften des ursprünglichen Atomes erloschen sind. Unter diesen ist die Bromverbindung ausgezeichnet, welche aus Alkohol in langen prächtigen orangegelben Nadeln anschiefst. Die Jodverbindung ist ebenfalls sehr schön; man erhält sie entweder durch Zusatz von Jodlösung zu der Base, oder indem man das Jodid der Einwirkung der Luft aussetzt. Es ist in der That kaum möglich, die Bildung dieser Verbindung beim Umkrystallisiren des Teträthylammoniumjodids zu vermeiden. — Cyansäure liefert mit der Base einen krystallinischen Körper, einen Harnstoff, der seiner Zusammensetzung nach interessant ist, indem er sich als gewöhnlicher Harnstoff betrachten läfst, in welchem 4 Aeq. Wasserstoff durch 4 Aeq. Aethyl vertreten sind. Ich hoffe in der Kürze auf diese Substanzen ausführlicher zurückzukommen.

Die vorstehende Skizze, obwohl unvollendet, wird nichtsdestoweniger genügen, das Bild der neuen Körpergruppe, als deren Prototypen wir das Teträthylammonium und seine Verbindungen betrachten dürfen, in seinen Hauptumrissen zu bestimmen. Hier tritt uns alsbald ein scharfgezeichneter Unterschied der letztern von den in meiner vorigen Abhandlung beschriebenen Basen entgegen. Ganz abgesehen von der Nichtflüchtigkeit der neuen Base — schon allein eine sehr bestimmte Grenzmarke — drängen sich uns noch verschiedene andere Eigenschaften auf, die nicht weniger bezeichnend sind. Die stufenweise Ersetzung der Wasserstoffäquivalente im Ammoniak durch Aethyl bedingt eine allmälige Veränderung der Eigenschaften, welche wir in dem Typus selbst am Ammoniak wahr-

nehmen. Das Aethylamin ist in Wasser beinahe so löslich, wie das Ammoniak selbst; im Diäthylamin ist diese Eigenschaft schon weniger hervortretend; das Triäthylamin endlich ist noch weniger löslich. Allein jetzt wird ein viertes Aethyläquivalent assimilirt und plötzlich sehen wir das entstandene Product wieder um vieles löslicher werden, so löslich in der That, dafs es sich mit Wasser in jedem Verhältnifs mischt, ja kaum im trocknen Zustande erhalten werden kann. Ein vollkommen analoges, obwohl umgekehrtes Verhalten, beobachten wir bei den Platinsalzen der verschiedenen Basen. Hier finden wir, dafs die Löslichkeit der Salze mit dem Grade der Aethylirung der darin vorhandenen Base sich mehrt, so dafs das Triäthylaminsalz beinahe unbegränzte Löslichkeit zeigt, während die Teträthylammoniumverbindung plötzlich wieder nicht löslicher ist, als das Ammoniumsalz selbst. Es ist klar, Aethylamin, Diäthylamin und Triäthylamin sind zusammengesetzte *Ammoniake*, während die teträthylirte Base wesentlich eine zusammengesetzte *Ammoniumverbindung* darstellt.

Es blieb nun nur noch übrig, die Teträthylammoniumbase von Neuem der Einwirkung des Jodäthyls zu unterwerfen. Ein Versuch im Kleinen erwies sogleich, dafs die beiden Körper nicht zögern, sich rasch anzugreifen; nach mehrstündigem Sieden war die Mischung zu schöner harter Krystallmasse erstarrt. Um eine klare Einsicht in diese Reaction zu gewinnen, wurden dieser Versuch auf grofsem Mafsstabe wiederholt. Zwei Unzen Teträthylammoniumjodid, mit Silberoxyd entjodet, wurden mit etwa einem halben Pfunde Jodäthyl einen Tag lang im Sieden erhalten. Der Kolben, in welchem die Reaction vor sich ging, war mit einer langen Röhre versehen, in welcher das verflüchtigte Jodäthyl verdichtet und dem zurückgebliebenen Teträthylammoniumoxyd wieder zugeführt wurde. Während des ganzen Processes entwickelte sich keine Spur permanenten Gases. Als man nach Verlauf von etwa 12 Stunden die Flüssigkeit erkalten liefs,

erwies sie sich neutral und setzte nach kurzer Zeit prachtvolle Krystalle von Teträthylammoniumjodid ab, welche durch die Analyse identificirt wurden. In der That sind die unter III. und V. angeführten Platinbestimmungen mit auf diese Weise gewonnener Base dargestellten Platinsalzen vorgenommen worden. Die Mutterlauge der Krystalle wurde nunmehr mittelst eines Scheidetrichters von dem überschüssigen Jodäthyl getrennt und alsdann der Destillation unterworfen, indem man Sorge trug, nur die flüchtigsten Antheile übergehen zu lassen. Das Destillat bestand aus reinem Alkohol, welcher durch eine sorgfältige Vergleichung der bekannten Eigenschaften identificirt wurde. Die Reaction zwischen Teträthylammoniumoxydhydrat und Jodäthyl stellt sich demnach durch folgende Gleichung dar :

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} NO,\ HO + C_4\,H_5\,J = C_4\,H_5\,O,\ HO + \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N\,J.$$

Ich habe seitdem gefunden, dafs sich Metalloxyde, z. B. Silberoxyd, bei Gegenwart von Wasser gegen Jodäthyl gerade so verhalten; es bildet sich Metalljodid, während Alkohol reproducirt wird.

Der oben beschriebene Versuch zeigt — wie man diefs erwarten durfte — dafs die Aethylirung sich nicht *ad infinitum* fortsetzen läfst, sondern dafs das Teträthylammoniumoxyd das höchste erreichbare Glied der äthylirten Basenreihe ist. Das Jodäthyl hört gleichwohl nicht auf einzuwirken, allein die Zersetzung betrifft nur das Jodäthyl, während die Base sich nicht länger wesentlich verändert, indem sie nur aus dem Zustande des Oxyds in den des Jodids übergeht.

Die auf den vorstehenden Seiten entwickelten Versuche sind an und für sich hinreichend, den theoretischen Gesichtspunkt, welcher hier in Frage steht, festzustellen; nichtsdestoweniger schien es wünschenswerth, weitere Thatsachen zu gewinnen,

um die Theorie auf möglichst breiter Grundlage aufzuführen. Die Wiederholung eines Versuchs in der Methyl- und Amylreihe, der bereits in der Aethylreihe angestellt wurde, gleicht allerdings sehr der Nachbildung in Blau oder Grün eines Musters, welches schon in Roth dagewesen ist. Gleichwohl, ganz abgesehen von dem Interesse, welches eine weitere Ausbildung der Theorie der Homologen selbst darbietet, führen doch solche Versuche bisweilen zu neuen unerwarteten Beobachtungen, die nicht selten die Mühe und die Langweiligkeit solcher Untersuchungen reichlich bezahlen.

Einwirkung des Jodmethyls auf Triäthylamin.

Eine Mischung von Triäthylamin mit Jodmethyl erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit zur Krystallmasse. Beim Sieden erfolgt die Verbindung augenblicklich. Die auf diese Weise erhaltene krystallinische Verbindung läfst sich als das Jodid eines organischen Metalles betrachten, in welchem ein Aeq. Stickstoff mit einem Aeq. Methyl und drei Aeq. Aethyl verbunden ist :

$$\left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N + C_2\,H_3\,J = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N\,J.$$

In Uebereinstimmung mit der für die vorige Verbindung vorgeschlagenen Nomenclatur kann man das neue Salz Methylotriäthylammoniumjodid nennen. Und hier mufs ich die Nachsicht des Lesers für den Gebrauch der *sesquipedalia verba* erbitten, die in dieser Abhandlung vorkommen, und von denen — fürchte ich — die ärgsten noch nicht dagewesen sind. Allein diese allerdings etwas barbarischen Namen haben den Vortheil, dem Geist in kürzester und eindringlichster Weise die Zusammensetzung der in Rede stehenden Körper vorzuführen. Ueberdiefs ist wohl keiner dieser Namen bestimmt, der Wissenschaft permanent zu verbleiben. Alle die vielen Substanzen, welche wir

im Augenblick zur Ausbildung allgemeinerer Ansichten darstellen, werden schnell vergessen werden, wenn sie ihre Bestimmung erfüllt haben; sie gleichen Pflastersteinen, deren jeder einzelne beim Bau der Straſse von Belang ist, allein die uns gleichgültig werden, sobald wir auf gebauter Bahn dahinschreiten.

Das Methylotriäthylammoniumjodid hat alle die Eigenschaften, die ich bei der Beschreibung des vorhergehenden Jodids angeführt habe. Es ist auſserordentlich löslich im Wasser; die Lösung ist neutral und im höchsten Grade bitter. Setzt man Kali zu der wässerigen Lösung, so schlägt sich eine ölartige Flüssigkeit nieder, welche nach und nach erstarrt. Diese Substanz ist das unveränderte Jodid, welches wie die entsprechende Teträthylammoniumverbindung in alkalischer Flüssigkeit minder löslich ist, als in Wasser.

Das Jodid zerlegt sich leicht durch Silberoxyd, indem ein äuſserst kaustisches und bitter schmeckendes Oxyd in Lösung geht. Diese Lösung trocknet im luftleeren Raume zu einer krystallinischen Masse ein, deren Eigenschaften der Analyse dieselben Schwierigkeiten entgegenstellen, wie die der entsprechenden Teträthylammoniumverbindung.

Ich habe die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Analyse des schönen Platinsalzes festgestellt, welches man beim Vermischen der beiden Chloride erhält.

0,3530 Grm. Platinsalz gaben 0,1075 Platin.

Der Formel :

$$C_{14}H_{18}N\,Cl,\,Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_2\,H_3 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N\,Cl,\,Pt\,Cl_2$$

entsprechen die folgenden Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Methylotriäthylammonium	116,00	36,15	—
3 „	Chlor	106,50	33,15	—
1 „	Platin	98,68	30,70	30,48
1 „	Platinsalz	321,18	100,00.	

Ich habe diese Base nicht weiter untersucht und bemerke nur noch, dafs sie mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure und Chlorwasserstoffsäure wohlkrystallisirbare, aber sehr lösliche Salze bildet.

Einwirkung des Jodamyls auf Triäthylamin.

Der Versuch wurde ganz auf dieselbe Weise angestellt und lieferte ein vollkommen analoges Resultat. Die Einwirkung erfolgt aber keineswegs so schnell als in den vorhergehenden Fällen, indem sich die Amylsubstanzen stets viel träger erweisen, als die entsprechenden Glieder der Methyl- und Aethylreihe. Um die Einwirkung zu vollenden, ist es nöthig, die Mischung in zugeschmolzener Röhre mehrere Tage lang im Wasserbade zu erhitzen. Das Amylotriäthylammoniumjodid — denn dieses ist der Name, welchen die sich bildende Verbindung tragen mufs — bildet sehr schöne Krystalle, welche den eigenthümlichen Fettglanz der Amylverbindungen in hohem Grade zeigt, und sich auch fettig anfühlt. Es ist in Wasser und Alkohol äufserst löslich, unlöslich in Aether. Die Lösung hat den bitteren Geschmack des Chinins. Setzt man kaustisches oder kohlensaures Kali zu der Lösung, so scheidet sich das Jodid als Oel, welches schnell zu glänzenden Nadeln erstarrt. Noch feucht im Wasserbade erwärmt, schmelzen die Krystalle bei 100°, erstarren aber beim völligen Austrocknen, wobei sie eine gelbliche Farbe annehmen.

Bei der Jodbestimmung wurde folgendes Resultat erhalten: 0,4210 Grm. Jodid gaben 0,3310 Jodsilber.

Die Formel :

$$C_{22}\,H_{26}\,N\,J = \left.\begin{matrix} C_4\;H_5 \\ C_4\;H_5 \\ C_4\;H_5 \\ C_{10}\;H_{11} \end{matrix}\right\}\,N\,J$$

verlangt die folgenden Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Amylotriäthylammonium	172,0	57,51	—
1 »	Jod	127,1	42,49	42,51
1 »	Jodverbindung . . .	299,1	100,00.	

Durch Kochen mit Silberoxyd wird die Base befreit und löst sich zu alkalischer, äuſserst bitterer Flüssigkeit. Die kaustischen Eigenschaften treten jedoch minder scharf hervor, als bei den vorhergehenden Verbindungen. Beim Abdampfen der Amylotriäthylammoniumoxydhydratlösung bleibt eine syrupartige Masse zurück, die ich niemals habe krystallisiren sehen, vielleicht weil ich sie nicht lange genug habe stehen lassen. Mit Schwefelsäure und Oxalsäure bildet die Base Verbindungen, welche über Schwefelsäure zu gummiartigen Rückständen eintrocknen. Das Nitrat dagegen und die Chlorverbindung bilden schöne Krystalle, ersteres harte beständige Nadeln von kühlendem Geschmack, letzteres höchst zerflieſsliche Blätter.

Die Lösung der Chlorverbindung wird durch Platinchlorid nicht gefällt, auſser wenn man sie im höchsten Grade concentrirt hat. Das einmal gebildete Salz ist aber viel weniger löslich. Aus siedender wässeriger Lösung schieſst es in prachtvollen orangegelben, oftmals hellgelben Nadeln an.

0,2620 Grm. Platinsalz gaben 0,0675 Platin.

Der Formel :

$$C_{22}\,H_{26}\,N\,Cl,\,Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\}\,N\,Cl,\,Pt\,Cl_2$$

entsprechen folgende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	Amylotriäthylammonium	172,00	45,60	—
3 »	Chlor	106,50	28,24	—
1 »	Platin	98,68	26,16	25,76
1 »	Platinsalz	377,18	100,00.	

Die Versuchsprocente, mit dem theoretischen Platingehalt verglichen, sind ungewöhnlich niedrig, was, wie es scheint, dem Umstande zuzuschreiben ist, dafs das Salz umkrystallisirt worden war. Ich habe in verschiedenen Fällen beobachtet, dafs die Platinsalze dieser Basen beim Sieden sich anfangen zu zerlegen, was sich keineswegs aus ihrem Ansehen, wohl aber aus dem verminderten Platingehalt ergiebt. Die Art der Zersetzung ist mir unbekannt. Im vorliegenden Falle hielt ich's nicht für nöthig, die Analyse zu wiederholen, da die Jodbestimmung hinlänglich scharfe Resultate gegeben hatte. Ueberdiefs war jeder Zweifel, sowohl durch die Bildung, als auch durch die Zersetzungen der in Rede stehenden Basen ausgeschlossen.

Die bemerkenswerthe Veränderung, welche das Teträthylammoniumoxyd unter dem Einflusse der Wärme erlitten hatte, veranlafste mich, das Verhalten der Amylotriäthylbase unter ähnlichen Bedingungen zu erforschen. Diese Versuche schienen einige weitere Aufschlüsse über die moleculare Constitution dieses Körpers zu versprechen, eine Erwartung, welche mich nicht getäuscht hat. Ich konnte nicht zweifeln, dafs sich in dieser Reaction eine Nitrilbase bilden würde, allein die Natur der gebildeten Base war weniger gewifs. In andern Worten, es warf sich die Frage auf: wird in dieser Reaction ein Aethyl- oder ein Amyläquivalent gespalten und als $C_n H_n$ eliminirt? Diese Frage fiel dem Versuche anheim.

Einwirkung der Wärme auf Amylotriäthylammoniumoxydhydrat.

Unterwirft man die Lösung dieses Körpers der Destillation, so geht zuerst Wasser über, bald aber zeigt ein Aufschäumen der Flüssigkeit beginnende Zersetzung an. Die Producte der Zersetzung sind Wasser, eine ölartige Flüssigkeit und ein farbloses brennbares Gas. Da letzteres, nach dem bereits bei der Zersetzung des Teträthylammoniumoxydhydrats angeführten Verfahren geprüft, sich als reines Aethylen (ölbildendes Gas) erwies,

so war die Zusammensetzung der öligen Flüssigkeit nicht länger zweifelhaft. Diese Flüssigkeit mufste offenbar eine Nitrilbase seyn und 2 Aeq. Aethyl und 1 Aeq. Amyl enthalten.

$$\left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\} N\,O,\ HO = 2\ HO + \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\} N + C_4\ H_4.$$

Der Versuch hat diese Ansicht in jeder Weise bestätigt.

Diäthylamylamin.

Mit diesem Namen bezeichnen wir die neue Base. Sie besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und einen analogen, etwas bitteren Geschmack. Sie ist leichter als Wasser, in welchem sie spärlich löslich ist, doch hinreichend, um demselben eine schwach alkalische Reaction zu ertheilen. Mit Säuren verbindet sie sich weniger leicht, wie die in dem Systeme niedriger stehenden Basen. Ihr Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Oxalsäure- und Chlorwasserstoffsäuresalz sind wohl krystallisirt, aber zerfliefslich. Ueber Kalihydrat getrocknet zeigt das Diäthylamylamin den constanten Siedepunkt 154°.

Ich habe die Zusammensetzung dieser Base, wie gewöhnlich, durch die Verbrennung des Platinsalzes bestimmt. Dieses Salz erhält man durch Concentriren einer Mischung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Platinchlorid. Beim Erkalten der Mischung krystallisirt es in orangegelben Nadeln von aufserordentlicher Schönheit.

I. 0,3405 Grm. Platinsalz gaben 0,0955 Platin.
II. 0,3805 » » » 0,1065 »

	I.	II.
Platinprocente	28,04	28,02.

Die Formel :

$$C_{18}\ H_{21}\ N,\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\} N\ H\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

erfordert nachstehende Werthe :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	chlorwasserstoffs. Diäthylamylamin	179,50	51,40	—
2 „	Chlor	71,00	20,34	—
1 „	Platin	98,68	28,26	28,03
1 „	Platinsalz	349,18	100,00.	

Die Formel des Diäthylamins findet überdiefs eine weitere Stütze in dem Siedepunkte dieses Körpers. Sie differirt von der des Diäthylamins um C_{18} H_{21} N — C_8 H_{11} N = C_{10} H_{10} = 5 C_2 H_2. Nun habe ich vor Kurzem das Diäthylamin in gröfserer Menge dargestellt und seinen Siedepunkt zu 57° gefunden. Nimmt man diese Zahl als Ausgangspunkt, so berechnet sich der Siedepunkt des Diäthylamylamins zu 57 + 5.19 = 152°. Der Versuchssiedepunkt ist 154°.

Nachdem der beschriebene Versuch festgestellt hatte, dafs das Aethyl gewissermafsen dem Amyl Platz macht, lag es nahe, die wechselseitige Beziehung von Aethyl und Methyl in derselben Richtung zu erforschen. Zu dem Ende hätte ich das Verhalten des Methylotriäthylammoniumoxyds in der Wärme studiren können. Allein da ich einige Gramme Diäthylamylamin zu meiner Verfügung hatte, so zog ich vor, diese Verbindung zu methyliren und das Product der Einwirkung in dem angedeuteten Sinne zu untersuchen.

Einwirkung des Jodmethyls auf Diäthylamylamin.

Fügt man Jodmethyl zu Diäthylamylamin, so wiederholen sich die Erscheinungen, welche ich mehrfach beschrieben habe, Schritt für Schritt. Die Reaction ist aber in diesem Falle von so grofser Heftigkeit, dafs man die Mischung sehr allmälig vornehmen mufs, wenn man nicht durch explosionsartiges Herausschleudern der Masse viel verlieren will. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Methyljodids nimmt man die Reaction am besten in einer tubulirten Retorte mit angestecktem Kühlrohr vor.

Beim Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu schöner weiſser Krystallmasse von Methylodiäthylamylammoniumjodid :

$$\left.\begin{matrix} C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_{10} & H_{11} \end{matrix}\right\} N + C_2\ H_3\ J = \left.\begin{matrix} C_2 & H_3 \\ C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_{10} & H_{11} \end{matrix}\right\} N\ J.$$

Das neue Jodid gleicht den vorhergehenden. In Wasser — mit bitterem Geschmack — sehr leicht löslich, wird es aus dieser Lösung durch Alkali in öligen Tropfen gefällt, die nur allmälig wieder erstarren.

Mit Silberoxyd behandelt liefert dieses Jodid das entsprechende Oxyd. Dasselbe ist in Wasser mit stark alkalischer Reaction löslich und bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure krystallisirbare Salze. Letzteres giebt mit Platinchlorid ein schönes Salz, durch dessen Analyse ich die Zusammensetzung der Base festgestellt habe.

0,2015 Grm. Platinsalz gaben 0,0550 Platin.

Die Werthe, welche der Formel :

$$C_{20}\ H_{24}\ N\ Cl,\ Pt\ Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_2 & H_3 \\ C_4 & H_5 \\ C_4 & H_5 \\ C_{10} & H_{11} \end{matrix}\right\} N\ Cl,\ Pt\ Cl_2$$

entsprechen, sind folgende :

			Theorie		Versuch
1	Aeq.	Methylodiäthylamylammonium	158,00	43,50	—
3	„	Chlor	106,50	29,33	—
1	„	Platin	98,68	27,17	27,29
1	„	Platinsalz	363,18	100,00.	

Einwirkung der Wärme auf Methylodiäthylamylammoniumoxydhydrat.

Der Destillation unterworfen zerlegt sich diese Verbindung wie die übrigen analogen Substanzen. Die Producte sind Wasser, Aethylen — wie früher als Bromverbindung identificirt — und

eine sehr bemerkenswerthe Nitrilbase, welche die drei Alkohol-Radicale enthält, d. h. Ammoniak, in welchem die drei Wasserstoffäquivalente durch Methyl, Aethyl und Amyl vertreten sind, und welche mithin den Namen *Methyläthylamylamin* zu erhalten hat.

$$\left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\} N\ O,\ HO = 2\ HO + \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\} N + C_4\ H_4.$$

Diese Reaction zeigt, dafs das Aethyl selbst dem Methyl seinen Platz abtritt, ein Resultat, welches man der Analogie nach nicht hätte erwarten sollen. Obiges Verhalten ist auch in anderer Beziehung bemerkenswerth. Die Elimination des Methyls in der Form $C_n\ H_n$ würde die Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_2\ H_2$ [Methylen *)] veranlafst haben, einer Substanz, deren Existenz noch immer zweifelhaft ist.

Das Methyläthylamylamin ist ein farbloses, durchsichtiges Oel von angenehm aromatischem Geruch und analogem Geschmack. Beide Eigenschaften treten stärker hervor, als beim Diäthylamylamin, dem es im Uebrigen sehr nahe steht. Es ist etwas löslicher in Wasser als letzteres, und ertheilt daher demselben eine stärkere alkalische Reaction. Ueber Kalihydrat getrocknet siedet die neue Base bei 135°. Mithin ist ihr Siedepunkt um 154—135 = 19° niedriger, als der des Diäthylamylamins, eine Siedepunktsdifferenz, welche der Kopp'schen Regel genau entspricht.

Das Methyläthylamylamin löst sich, obwohl langsam, in den Säuren; es entstehen Salze, welche denen der diäthylamylirten

---

*) In ihrer Abhandlung über den Methylalkohol (diese Annalen XIII, 78) geben Dumas und Péligot an, dafs sich Methylen bilde, wenn man den Dampf des Chlormethyls durch eine rothglühende Röhre leite. Das so erhaltene Gas zeigt jedoch nicht ganz genau die Zusammensetzung $C_n\ H_n$; auch werden keine Versuche zur Feststellung des Werthes *n* mitgetheilt.

Base entsprechen. Das chlorwasserstoffsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein schönes Doppelsalz, welches sich in Wasser sehr leicht löst. Gewöhnlich schlägt es sich beim Vermischen oder Abdampfen höchst concentrirter Lösungen beider Salze in Gestalt von tief orangegelben Oeltropfen nieder, welche beim Erkalten zu prachtvollen Nadeln erstarren.

0,4155 Grm. Platinsalz gaben 0,1212 Platin.

Der Formel :

$$C_{16}\,H_{19}\,N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2 = \left.\begin{matrix} C_2\ H_3 \\ C_4\ H_5 \\ C_{10}\ H_{11} \end{matrix}\right\}\ N,\ H\,Cl,\ Pt\,Cl_2$$

entsprechen folgende Zahlen :

		Theorie		Versuch
1 Aeq.	chlorwasserstoffsaures Methyläthylamylamin	165,50	49,38	—
2 „	Chlor	71,00	21,18	—
1 „	Platin	98,68	29,44	29,36
1 „	Platinsalz	335,18	100,00.	

(Die Fortsetzung folgt im nächsten Hefte.)

Ueber die Uroxansäure, ein Zersetzungsproduct der Harnsäure;

von *G. Städeler.*

Da es gelungen ist, einige stickstoffhaltige Säuren aus thierischen Excreten, die Hippursäure und die Säuren der Galle, in stickstofffreie Säuren und stickstoffhaltige, dem Harnstoff nahe stehende Verbindungen zu zerlegen, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs auch die Harnsäure durch geeignete Behandlung eine ähnliche Zersetzung erleiden werde. Ich habe defshalb das

Verhalten dieser Säure gegen Kali und Salzsäure einer näheren Prüfung unterworfen, und obgleich meine Erwartung, dafs dieselbe, gleichwie die Hippursäure, auf jedes Aequivalent Stickstoff 2 At. Wasser assimiliren und damit in Harnstoff und in eine zweibasische stickstofffreie Säure $= 2\,HO + C^6\,H^2\,O^8$, die sich also der Mesoxalsäure anschliefsen würde, zerfallen werde, nicht in Erfüllung gegangen ist, so habe ich doch eine andere einfache Zersetzung derselben beobachtet, die mir von nicht geringerem Interesse zu seyn scheint, als wenn wirklich die beabsichtigte Spaltung erfolgt wäre.

Gegen concentrirte Salzsäure verhält sich die Harnsäure fast ganz indifferent; nach lange fortgesetztem Kochen kann zwar die Gegenwart von Salmiak in der Flüssigkeit nachgewiesen werden, die Menge desselben ist aber so unbedeutend, dafs es zweifelhaft erscheinen mufs, ob sie durch Zersetzung von Harnsäure oder durch Ammoniakaufnahme aus der Luft entstanden ist.

Auch von kaustischem Kali wird die Harnsäure nur langsam angegriffen. Als ich eine Lösung derselben in überschüssiger, ziemlich concentrirter Lauge einige Tage hindurch bis nahe zum Sieden erhitzte und das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzte, gab sich durch fortwährende geringe Ammoniakentwicklung eine Einwirkung zu erkennen, aber selbst nach acht Tagen liefs sich noch eine so grofse Menge von Harnsäure in der Lösung nachweisen, dafs ich kaum hoffen durfte, auf diesem Wege eine vollständige Zersetzung zu erreichen. Ich stellte defshalb die Lösung unverschlossen bei Seite. — Durch Anziehung von Kohlensäure schied sich bald saures harnsaures Kali als weifses Pulver ab, und nach etwa vier Wochen bildeten sich tafelförmige glänzende Krystalle, die immer mehr zunahmen, während das harnsaure Salz sich wieder auflöste. Es waren nur 8—10 Grm. Harnsäure zu diesem Versuche angewandt worden, und doch dauerte es länger als ein halbes Jahr, ehe

der Niederschlag vollständig verschwunden war und die Krystalle sich in der Menge gebildet hatten, dafs zur Untersuchung derselben geschritten werden konnte.

Diese Krystalle sind das Kalisalz einer neuen Säure, die ich aus später anzuführenden Gründen Uroxansäure nennen werde.

Die Mutterlauge enthielt aufser etwas uroxansaurem Kali das Kalisalz einer anderen in Wasser wenig löslichen stickstoffhaltigen Säure, die sich auf Zusatz von Schwefelsäure als weifses Krystallpulver abschied, und sich, ebenso wie die Harnsäure, unter Gasentwicklung in Salpetersäure auflöste. Sie unterschied sich aber davon sowohl durch ihre Löslichkeit in Ammoniak, als auch dadurch, dafs die Lösung in Salpetersäure weder beim Abdampfen noch beim Uebergiefsen des Rückstandes mit kohlensaurem Ammoniak die für die Harnsäure characteristische rothe Färbung gab. Eine genauere Untersuchung war wegen zu geringer Ausbeute und aufserordentlich leichter Zersetzbarkeit für jetzt unmöglich.

Aufser diesen wenig löslichen Säuren konnten in der Mutterlauge noch Oxalsäure, Ameisensäure, Lantanursäure und Harnstoff nachgewiesen werden.

Uroxansäure.

Man erhält sie durch Zersetzung des Kalisalzes mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Wendet man dabei eine erwärmte, mäfsig verdünnte Lösung von uroxansaurem Kali an, so scheidet sie sich bisweilen in sehr schönen farblosen, durchsichtigen Tetraëdern ab, die jedoch nur mit Hülfe des Mikroscops deutlich zu erkennen sind. Durch Zersetzung einer concentrirten oder kalten Lösung des Salzes wird sie gewöhnlich in kurzen, schlecht ausgebildeten, concentrisch gruppirten Prismen erhalten.

Sie löst sich wenig in kaltem Wasser, bei Siedhitze wird sie in reichlicher Menge, aber unter Zersetzung und Kohlen-

säureentwicklung aufgenommen. In Alkohol ist sie ganz unlöslich. Wird die im luftleeren Raume getrocknete Säure in einem Glasrohr etwas über 100° erhitzt, so bildet sich ein Anflug von Wasser, und es entwickelt sich Kohlensäure. Beim stärkeren Erhitzen schmilzt sie zu einem braunen Liquidum, entwickelt Ammoniak, giebt darauf ein ölförmiges, beim Erkalten erstarrendes Destillat und, wie es scheint, auch Cyanammonium, und es hinterbleibt endlich ein geringer kohliger Rückstand.

Starke Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht auf die Säure ein, beim Erhitzen löst sie sich ohne Gasentwicklung langsam auf, und beim Erkalten entstehen wohlausgebildete, verhältnifsmäfsig grofse Krystalle, die ein Oxydationsproduct der Säure zu seyn scheinen. Durch Verdampfen der Lösung zur Trockne wird ein weifser, sich nicht durch kohlensaures Ammoniak färbender Rückstand erhalten.

0,352 Grm. im luftleeren Raume getrockneter Uroxansäure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 0,347 Grm. Kohlensäure und 0,132 Grm. Wasser; und da aus der unten anzuführenden Analyse des Kalisalzes hervorgeht, dafs sie 3 Aeq. Stickstoff und 2 At. basisches Wasser enthält, so wird ihre Zusammensetzung durch die Formel $2HO + C^{10}H^{7}N^{3}O^{12}$ ausgedrückt, und sie besteht in 100 Thln. aus :

	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	750	26,91	26,89
Wasserstoff	112,5	4,04	4,17
Stickstoff	525	18,83	—
Sauerstoff	1400	50,22	—
	2787,5	100,00.	

Die Uroxansäure ist demnach aus der Harnsäure durch Aufnahme von 8 At. Wasser und Verlust von 1 At. Ammoniak entstanden :

$$\underbrace{2HO + C^{10}H^{2}N^{4}O^{4}}_{\text{Harnsäure}} + 8HO = \underbrace{2HO + C^{10}H^{7}N^{3}O^{12}}_{\text{Uroxansäure}} + NH^{3}$$

und man könnte sie betrachten als eine Verbindung des Amids der Ameisensäure mit Oxaminsäure $= 2\,HO, C^2O^3 . C^2O^2, NH^2 + C^2HO^2, NH^2$, wodurch das Auftreten der Ameisensäure und Oxalsäure in der Mutterlauge von dem Kalisalz leicht zu erklären wäre. Mit 6 At. Wasser würde sich die Uroxansäure gerade auf verwandeln in 4 At. Oxalsäure, 1 At. Ameisensäure und 3 At. Ammoniak.

Von der Alloxansäure unterscheidet sie sich dadurch, dafs sie die Elemente von 1 At. ameisensaurem Ammoniumoxyd mehr enthält :

$$\underbrace{2\,HO + C^8H^2N^2O^8}_{\text{Alloxansäure}} + \underbrace{NH^4O, C^2HO^3}_{\text{ameisens. Ammoniak}} = \underbrace{2\,HO + C^{10}H^7N^3O^{11}}_{\text{Uroxansäure}}$$

und gleichwie beim Erhitzen der wässerigen Alloxansäurelösung eine Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung eintritt, so beobachtet man auch, wie schon angeführt, beim Kochen der Uroxansäurelösung eine ganz gleiche Erscheinung.

Der Zusammenhang zwischen beiden Verbindungen, der sich auch in den Salzen zu erkennen giebt, hat mich veranlafst, den Namen für diese Säure dem der Alloxansäure nachzubilden.

Wegen Mangel an Material ist es mir leider unmöglich gewesen, die Zersetzung, welche beim Kochen der Uroxansäurelösung stattfindet, weiter zu verfolgen; ich darf jedoch aus der Zusammensetzung eines Verwandlungsproductes, das beim Erhitzen der trocknen Säure bis 130° entsteht, und welches ich unter dem Namen Uroxil beschreiben werde, schliefsen, dafs dieselbe einfach darin besteht, dafs die Uroxansäure die Elemente von 2 At. Kohlensäure verliert und dadurch in eine neue Säure übergeht, deren Zusammensetzung durch die Formel $2\,HO + C^8\,H^7\,N^3\,O^8$ ausgedrückt werden mufs.

Da in der Mutterlauge vom uroxansauren Kali auch Harnstoff und Lantanursäure gefunden wurden, so ist es nicht unwahrscheinlich, dafs durch Einwirkung von Kali auf das uroxansaure Salz eine theilweise Spaltung der Uroxansäure in ameisen-

saures Ammoniumoxyd und Alloxansäure eingetreten ist, und dafs diese letztere die bekannte Verwandlung derselben in Mesoxalsäure und Harnstoff und in Lantanursäure *) und Kohlensäure erfahren hat :

$$\underbrace{2\,HO + C^8\,H^2\,N^2\,O^8}_{\text{Alloxansäure}} + 2\,HO = \underbrace{2\,HO + C^6\,O^8}_{\text{Mesoxalsäure}} + \underbrace{C^2\,H^4\,N^2\,O^2}_{\text{Harnstoff.}}$$

$$\underbrace{2\,HO + C^8\,H^2\,N^2\,O^8}_{\text{Alloxansäure}} + \;HO = \underbrace{HO,\,C^6\,H^4\,N^2\,O^6}_{\text{Lantanursäure.}} + 2\,CO^2$$

Die aus der Mutterlauge durch Schwefelsäure fällbare Säure könnte möglicher Weise Leucotursäure gewesen seyn, deren Entstehen dann ebenfalls aus vorhergebildeter Alloxansäure zu erklären wäre :

$$\underbrace{2\,HO + C^8\,H^2\,N^2\,O^8}_{\text{Alloxansäure}} = \underbrace{C^6\,H^3\,N^2\,O^6}_{\text{Lantanursäure}} + \underbrace{HO,\,C^2\,O^3}_{\text{Oxalsäure.}}$$

---

*) Nach Schlieper (diese Annalen LVI, 1) soll die Alloxansäure beim Erhitzen der wässerigen Lösung in Leucotursäure, Difluan, Kohlensäure und Wasser zerfallen. Er nimmt an, dafs sich diese Zersetzung auf 2 At. Alloxansäure erstrecke, und stellt, um die Bildung dieser Körper zu erklären, folgende Gleichung auf :

$$2\,(\underbrace{2HO + C^8H^2N^2O^8}_{\text{Alloxansäure}}) = \underbrace{C^6H^3N^2O^6}_{\text{Leucotursäure}} + \underbrace{C^6H^4N^2O^5}_{\text{Difluan.}} + 4CO^2 + HO$$

Da aber bei dieser Zersetzung Leucotursäure und Difluan nie in dem angegebenen Verhältnifs erhalten werden, sondern die erstere immer den bei weitem kleinsten Theil der Producte ausmacht, da ferner die Beschreibung des Difluans viel besser für eine mit oxalsaurem Ammoniumoxyd verunreinigte Lantanursäure, als für eine reine Verbindung pafst, und endlich die Entstehung des oxalsauren Ammoniaks sich leicht aus der Zusammensetzung der Leucotursäure erklären läfst, so unterliegt es kaum einem Zweifel, dafs die Bildung beider Körper unabhängig von einander geschieht, dafs also nach den oben mitgetheilten Formeln die Alloxansäure einerseits in Lantanursäure und Kohlensäure, andererseits in Leucotursäure und Oxalsäure zerfällt.

Vielleicht unternimmt es Herr Schlieper, diese Ansicht durch Versuche zu stützen oder zu widerlegen; im anderen Falle werde ich sie selbst einer experimentellen Prüfung unterwerfen.

Schlieper giebt übrigens an, dafs die Leucotursäure nicht durch Salpetersäure zersetzbar sey, und es ist defshalb auch möglich, dafs die erhaltene Säure ein eigenthümliches, noch nicht bekanntes Zersetzungsproduct der Uroxansäure oder auch der Harnsäure ist.

Uroxansaures Kali. Auf die angegebene Weise bereitet schiefst es in grofsen, oft halbzölligen, geschobenen vierseitigen Tafeln mit abgestumpften Ecken an. Eine genaue Messung der Krystalle war wegen der rauhen Seitenflächen unmöglich, nach einer approximativen Bestimmung sind die spitzen Winkel = 83°, die stumpfen = 97°. Es hat einen starken Perlmutterglanz, löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr reichlich in heifsem Wasser und nicht in Alkohol.

Wird die wässerige Lösung mit Alkohol vermischt, so entsteht sogleich ein weifser krystallinischer Niederschlag, wodurch die Lösung, selbst bei mäfsiger Concentration, breiförmig wird. Erwärmt man darauf gelinde, so löst sich der Niederschlag wieder auf und beim Erkalten schiefst das Kalisalz in zarten Blättern an, die unter dem Mikroscop ganz die Form des ursprünglichen Salzes zeigen. Ein saures Salz scheint demnach auf diese Weise nicht zu entstehen.

Die wässerige Lösung des uroxansauren Kalis reagirt neutral und wird beim Kochen nicht zersetzt.

Wird das Salz bei 100° getrocknet, so verliert es Wasser und wird milchweifs; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es, entwickelt kohlensaures Ammoniak, welches sich im kälteren Theile des Rohres in Krystallen absetzt, und es hinterbleibt endlich ein durch Kohle gefärbter Rückstand.

Die Analyse des über Chlorcalcium getrockneten Salzes führte zu folgenden Resultaten :

0,5005 Grm. gaben 0,193 Grm. kohlensaures Kali.

0,4852 Grm. gaben 0,2465 Grm. Kohlensäure und 0,1695 Grm. Wasser. Nach der Kalibestimmung müfste das zurück-

bleibende kohlensaure Kali 0,0595 Grm. Kohlensäure enthalten, mithin gab die obige Menge des Salzes im Ganzen 0,306 Grm. Kohlensäure.

0,6395 Grm. gaben 1,616 Grm. Platinsalmiak.

0,5545 Grm. verloren bei zweistündigem Trocknen bei 100° 0,0775 Grm. = 13,98 pC. Nach nochmaligem dreistündigen Trocknen hatte es im Ganzen 0,082 Grm. = 14,79 pC. am Gewicht verloren.

Die Formel des Salzes ist demnach $2 KO + C^{10} H^{7} N^{3} O^{12} + 6 aq.$, und es besteht in 100 Thln. aus :

	berechnet		gefunden
Kali	1177,8	26,68	26,29
Kohlenstoff . .	750	16,99	17,20
Wasserstoff .	162,5	3,68	3,88
Stickstoff . .	525	11,89	12,60
Sauerstoff . .	1800	40,76	40,03
	4415,3	100,00	100,00.

Da die Stickstoffbestimmung später als die Kali-, Kohlensäure- und Wasserstoffbestimmung gemacht wurde, so ist es wahrscheinlich, dafs der gefundene Ueberschufs an Stickstoff von einem Verlust an Krystallwasser herrührt.

5 At. Krystallwasser betragen nach obiger Formel 12,74, 6 At. 15,29 pC. Das uroxansaure Kali enthält mithin 6 At. Krystallwasser, von denen es, ebenso wie das alloxansaure Salz, 5 At. bei 100° mit Leichtigkeit verliert, während das 6. At. mit Hartnäckigkeit zurückgehalten wird.

Uroxansaures Ammoniumoxyd. Die Uroxansäure löst sich leicht in verdünntem Ammoniak, und beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung mit Alkohol bis zur entstehenden Trübung fällt die Verbindung nach kurzer Zeit in kleinen, schlecht ausgebildeten, geschobenen vierseitigen Tafeln nieder.

Uroxansaurer Baryt. Wird die ammoniakalische Lösung des vorigen Salzes mit Chlorbarium und ganz wenig Alkohol

vermischt, so scheidet er sich sogleich in dicken Flocken ab, die sich bald in feine glänzende Nadeln verwandeln.

Uroxansaurer Kalk wird wie das Barytsalz erhalten, doch ist eine beträchtliche Menge Alkohol erforderlich, ehe sich die Lösung trübt. Er schiefst dann allmählig in kleinen glänzenden, geschobenen vierseitigen Tafeln an, die sich nach einiger Zeit in gröfsere Krystalle verwandeln, die dem Barytsalz ganz ähnlich sind.

Uroxansaures Bleioxyd scheidet sich in zarten atlasglänzenden Schuppen ab, wenn die Lösung des Kalisalzes mit einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd bis zur schwach sauren Reaction vermischt wird. Es ist ganz unlöslich in Wasser.

0,5185 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,0115 Grm. am Gewicht.

0,507 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,3585 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Demnach ist die Formel des Bleisalzes 2 PbO + $C^{10}H^7N^3O^{11}$ + aq. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser, und besteht dann aus :

	berechnet	gefunden
Bleioxyd	52,12	52,05
Säure	47,88	47,95
	100,00	100,00.

Der berechnete Krystallwassergehalt beträgt 2,05 pC., gefunden wurden 2,22 pC.

Uroxansaures Silberoxyd entsteht durch Zersetzung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, und scheidet sich als weifser flockiger Niederschlag ab, der bald zu einem schweren amorphen Pulver zusammenfällt. Er färbt sich roth am Sonnenlicht und wird beim Erhitzen mit der Flüssigkeit sogleich bräunlich und dann kohlschwarz.

Uroxil.

Beim Erhitzen der Uroxansäure bis auf 100° beobachtet man eine fortwährende Gewichtsabnahme, und selbst bei Anwendung ganz kleiner Quantitäten und Erhöhung der Temperatur auf 130° ist eine geraume Zeit erforderlich, ehe das Gewicht constant wird. Die blendendweifse Farbe der Säure verschwindet unter Vergröfserung des Volums allmälig, und es bleibt endlich eine schwach gelbliche, zusammenhängende, hygroscopische Masse zurück.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben 0,244 Grm. 0,2673 Grm. Kohlensäure und 0,098 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung wird demnach durch die Formel $C^8 H^7 N^3 O^8$ ausgedrückt, und die Verbindung besteht in 100 Thln. aus :

	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	600	29,81	29,82
Wasserstoff	87,5	4,35	4,46
Stickstoff	525	26,09	—
Sauerstoff	800	39,75	—
	2012,5	100,00.	

Sie unterscheidet sich in der Zusammensetzung vom Uramil durch einen Mehrgehalt von 2 At. Wasser, und ich habe defshalb zu ihrer vorläufigen Bezeichnung den Namen Uroxil gewählt. Ob dasselbe in höherer Temperatur in Uramil übergeht, habe ich nicht entscheiden können, mein ganzer Vorrath an Uroxansäure war erschöpft, und ich bin defshalb auch nicht im Stande, etwas Näheres über die Eigenschaften des Uroxils hinzuzufügen.

Vergleicht man die obige Formel mit der Formel der Uroxansäure, so findet man, dafs die letztere zur Bildung des Uroxils 2 At. Wasser und 2 At. Kohlensäure verloren hat :

$$\underbrace{2\,HO + C^{10} H^7 N^3 O^{12}}_{\text{Uroxansäure}} = \underbrace{C^8 H^7 N^3 O^8}_{\text{Uroxil}} + 2\,HO + 2\,CO^2$$

und nimmt man an, dafs das verlorene Wasser das basische Wasser aus der Säure gewesen sey, so wird die schon mitgetheilte Ansicht glaubwürdig, dafs die Zersetzung der Uroxansäure beim Kochen der wässerigen Lösung darin bestehe, dafs sich allein die Elemente von 2 At. Kohlensäure, nicht aber das basische Wasser von der Säure trennen.

Bemerkenswerth ist es endlich noch, dafs das Uroxil dieselbe Zusammensetzung hat wie das dialursaure Ammoniumoxyd; da sich aber das letztere bei 100° unter Zersetzung in eine blutrothe Masse verwandelt, während das Uroxil erst in höherer Temperatur entsteht, so kann ein näherer Zusammenhang zwischen beiden Verbindungen nicht stattfinden.

Durch die ausgezeichnete Untersuchung von Wöhler und Liebig über die Verwandlungen der Harnsäure ist dieselbe zu der Stammverbindung einer grofsen Reihe der interessantesten Producte geworden, und wir kennen keinen zweiten Körper auf dem Gebiete der organischen Chemie, der sich mit gleicher Leichtigkeit und in so vielfachen Verhältnissen zu neuen Verbindungen umsetzt. Man mufs daraus auf eine sehr complicirte Zusammensetzung der Harnsäure schliefsen, und das Entstehen von Alloxan und Harnstoff bei der Oxydation derselben beweist unzweideutig, dafs die ganze Menge des Stickstoffs nicht auf gleiche Weise mit den übrigen Elementen in der Harnsäure verbunden seyn kann. Zwei Aequivalente Stickstoff, welche bei dieser Zersetzung in den Harnstoff übergehen, befinden sich offenbar in einer anderen Atomgruppe, als die beiden übrigen, welche im Alloxan zurückbleiben.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht ferner hervor, dafs auch die als Harnstoff austretenden Stickstoffäquivalente nicht eine gleiche Bedeutung in der Harnsäure haben können, und ich glaube schon jetzt die Ansicht aussprechen zu dürfen, dafs

die Atomgruppe, aus welcher der Harnstoff entsteht, das Amid der Cyansäure ($C^2 N$, NH^2) darstellt, welches sich mit zwei Atomen Wasser verbinden und dann entweder in der Form von Harnstoff austreten oder bei Gegenwart starker Basen in Cyansäure und Ammoniak zerfallen kann. Bei der Bildung der Uroxansäure würde der letztere Fall eingetreten seyn und die Cyansäure, vielleicht unter Umsetzung der Atome, sich mit den noch übrigen Elementen der Harnsäure verbunden haben.

Man darf erwarten, dafs eine sorgfältige Vergleichung der Oxydationsproducte der Uroxansäure mit denen der Harnsäure dahin führen wird, auch über die Gruppirung der übrigen Atome in der letzteren Säure Aufschlufs zu erhalten, und ich bedaure defshalb um so mehr, meine Untersuchung nicht schon jetzt in dieser Hinsicht vervollständigen zu können, da alle Versuche, die Uroxansäure auf kürzerem Wege hervorzubringen, bis jetzt erfolglos geblieben sind.

Ueber die Veränderungen der Weinsäure und Traubensäure durch die Hitze;

von *E. Fremy* *).

Laurent und Gerhardt haben über die Destillationsproducte der Weinsäure und der Traubensäure eine Abhandlung **) veröffentlicht, welche der von mir vor mehreren Jahren bekannt gemachten Untersuchung ***) über diesen Gegenstand

*) Ann. de chim. et de phys., 3 série, XXXI, 329.

**) Laurent und Gerhardt's Compt. rend. des trav. chim., 1848, 1 (diese Annalen LXX, 348) u. 97. D. R.

***) Diese Annalen XXIX, 142. D. R.

widerspricht. Die wohlbekannte Geschicklichkeit der genannten Chemiker, die unbestreitbare Wichtigkeit, welche sich an alle auf die Sättigungserscheinungen bezügliche Fragen knüpft, und endlich die neuerdings erfolgte Dazwischenkunft eines berühmten Physikers *) in eine rein chemische Discussion legten mir die Pflicht auf, von Neuem mit Sorgfalt den Werth der mir gemachten Einwendungen zu prüfen. Nachdem ich alle von Laurent und Gerhardt beschriebenen Versuche wiederholt und meine erste Untersuchung einer vollständigen Revision unterworfen habe, hat sich bei mir die Ueberzeugung festgestellt, dafs die Kritik dieser Chemiker ungegründet ist, und ich will sie jetzt widerlegen, gestützt auf positive Thatsachen.

Die Abhandlung von Laurent und Gerhardt besteht aus einem theoretischen und einem experimentalen Theile. Der theoretische Theil ist dazu bestimmt, die Ansichten zu unterstützen, welche diese Chemiker in die Wissenschaft einführen wollen, und welche dahin führen, eine Säure als einem Salze ähnlich anzusehen, die wasserfreien Säuren als unfähig, sich mit Basen zu verbinden, zu betrachten; Ansichten endlich, welche, wenn sie angenommen würden, zum Resultate hätten, dafs die Sättigungserscheinungen alle Wichtigkeit verlieren.

Hinsichtlich aller dieser Punkte der chemischen Theorie bin ich in vollkommenem Widerspruch mit Laurent und Gerhardt, und ich betrachte, mit der Mehrzahl der Chemiker, die wasserfreien Säuren als wahre Säuren; aufserdem scheint mir die Sättigungserscheinung, welche man mehr oder weniger vollständig bei dem Zusammenbringen einer Säure mit einer Basis beobachtet, einen fundamentalen Unterschied zwischen einem Säurehydrat und einem Salze festzustellen, und diefs wird mich stets abhalten, nach der Ansicht von Laurent und Gerhardt

---

*) Biot's (diese Annalen LXXVI, 190). D. R.

die Schwefelsäure und das schwefelsaure Kali in eine und dieselbe Gruppe zusammenzustellen.

Ich habe übrigens nicht die Absicht, hier mit Laurent und Gerhardt eine theoretische Discussion über die Constitution der Salze zu führen, sondern ich will eine positive Frage behandeln, welche die Erfahrung lösen kann, und die in meinen Augen einen hohen Grad von Interesse besitzt.

Diese Frage ist die folgende : Müssen die Modificationen, welche die Weinsäure und die Traubensäure bei der Erwärmung auf 170° erleiden, nach Laurent's und Gerhardt's Behauptung einem bloſsen Uebergang in einen isomeren Zustand zugeschrieben werden, oder aber beruhen sie auf dem allmäligen Entweichen des Hydratwassers dieser Säuren, wie ich dieses in meiner früheren Abhandlung behauptet hatte ?

Mit einem Wort : soll der Einfluſs des Wassers auf die Sättigungscapacität der unorganischen Säuren, welcher von allen Chemikern anerkannt ist und durch welchen Graham so glücklich die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure erklären konnte, für die organischen Säuren nicht von Geltung seyn, wie dieſs Laurent und Gerhardt wollen ? Die Frage verdient mit Sorgfalt untersucht zu werden, namentlich zu einer Zeit, wo Alles hinstrebt zu beweisen, daſs es nicht zwei verschiedene Chemien giebt, und daſs die in der unorganischen Chemie beobachteten Thatsachen sich für die organische Chemie wieder ergeben.

Wenn Laurent und Gerhardt beweisen, daſs die Modificationen der Weinsäure und der Traubensäure nicht auf Verlust an Wasser, sondern auf einem Uebergang in isomere Zustände beruhen, so müssen nach meiner Ansicht diese Chemiker offenbar auch Graham's schöne Arbeit wieder aufnehmen, darthun, daſs die Beobachtungen des letztern ungenau sind, und die frühern Ansichten über die Isomerie der Phosphorsäure und der Pyrophosphorsäure wieder herstellen.

Was mich betrifft, mufs ich — ohne den Einflufs der Wärme auf gewisse isomere Modificationen zu bezweifeln, welche von Chevreul mit so vieler Sorgfalt untersucht worden sind — sagen, dafs alle Beobachtungen, welche ich in den letzten Jahren über die Säurehydrate und die wasserfreien Säuren angestellt habe, mir nur die Richtigkeit der Graham'schen Ansichten bewiesen haben, und den Einflufs, welchen das Wasser auf die Eigenschaften der Säuren und ihre Sättigungscapacität ausübt.

Ich will beweisen, dafs diese Ansichten sich in befriedigender Weise auch auf die Destillation der Weinsäure und der Traubensäure anwenden lassen.

Da Laurent und Gerhardt den von mir entdeckten Säuren neue Namen geben zu müssen glaubten, ist es bei dem Lesen ihrer Abhandlung schwierig, die Versuche, welche ihnen eigenthümlich sind, genau zu bemessen. Ich mufs defswegen hier an die Thatsachen erinnern, welche ich in meiner ersten Abhandlung über die Destillation der Weinsäure und der Traubensäure angegeben hatte, und dann untersuchen, ob die von Laurent und Gerhardt mir gemachten Einwendungen die Thatsachen selbst und etwaige Unrichtigkeiten in meinen Beobachtungen betreffen, oder nur die Auslegung derselben.

Laurent und Gerhardt haben mehrmals auf eine Notiz von Braconnot hingewiesen, die ich in meiner ersten Abhandlung citirt habe, und in welcher dieser berühmte Chemiker die Veränderung kennen lehrte, welche die Weinsäure durch die Hitze erleidet. Damit ich auf diesen Punkt nicht mehr zurückzukommen brauche, will ich hier einen Auszug aus dieser Notiz mittheilen, wie er sich in dem Lehrbuch der Chemie von Dumas findet : „Die Weinsäure wird durch die Wärme verändert, und bildet dann mit Kalk ein lösliches Salz, während das weinsaure Salz dieser Basis fast unlöslich ist; aber die veränderte Weinsäure geht wieder in ihren ursprünglichen Zustand über, wenn man sie mit einer starken Basis verbindet.“ Ich citire diese

Stelle, weil sie den Inhalt der Braconnot'schen Untersuchung genau angiebt.

Man wufste also, schon vor meiner Abhandlung über die Destillation der Weinsäure und der Traubensäure, dafs die Weinsäure nach ihrer Veränderung durch Wärme mit Kalk ein lösliches Salz giebt, und dann wieder in ihren frühern Zustand übergehen kann.

Ich habe folgende Thatsachen den schon bekannten hinzugefügt :

Ich erkannte, dafs die Weinsäure bei der Erwärmung auf 170° allmälig Wasser verliert und drei Säuren bildet, welche ich in der folgenden Weise characterisirt habe :

Die erste Säure, welche ich *Tartralsäure* genannt habe, ist anderthalb-basisch; ihre Formel ist

$$C_8\ H_4\ O_{10},\ 1\tfrac{1}{2}\ HO.$$

Sie nimmt $1\frac{1}{2}$ Aequivalente Basis auf, um neutrale Salze zu bilden; sie ist unkrystallisirbar und bildet mit Kalk ein in Wasser leicht lösliches Salz, während der weinsaure Kalk unlöslich ist.

Die zweite Säure, welche ich *Tartrelsäure* genannt habe, ist einbasisch; ihre Formel ist

$$C_8\ H_4\ O_{10},\ HO.$$

Sie nimmt 1 Aequivalent Basis auf, um neutrale Salze zu bilden; sie ist unkrystallisirbar, und giebt mit Kalk ein zähes und in Wasser gänzlich unlösliches Salz.

Die dritte Säure endlich ist *wasserfreie Weinsäure*, $C_8H_4O_{10}$. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und kann in Berührung mit dieser Flüssigkeit sich allmälig damit verbinden, und durch die Zwischenzustände von Tartrelsäure und Tartralsäure hindurchgehen, um zuletzt wieder gewöhnliche Weinsäure, $C_8H_4O_{10}$, 2 HO, zu bilden.

Bei der Untersuchung der Einwirkung der Wärme auf die Traubensäure hatte ich gefunden, dafs die Veränderungen der-

selben ganz und gar denjenigen entsprechen, welche ich hinsichtlich der Weinsäure beschrieben hatte.

Ich hatte also durch diese Untersuchung gezeigt, dafs die Weinsäure wie die Traubensäure, ehe sie brenzliche Producte giebt, jede drei Säuren hervorbringt, welche von den ursprünglichen Säuren im Hydratwasser, in den allgemeinen Eigenschaften, in der Sättigungscapacität verschieden sind, und welche, bei Gegenwart von Wasser oder Basen, wieder die Säuren hervorbringen können, aus welchen sie entstanden sind.

Das sind die neuen Thatsachen, welche in meiner Abhandlung über die Destillation der Weinsäure und der Traubensäure enthalten sind.

Wenn man sich nun zur neuen Arbeit von Laurent und Gerhardt wendet, so erkennt man leicht, dafs meine hauptsächlichsten Beobachtungen durch die dieser Chemiker vollkommen bestätigt sind; dafs die von ihnen unter neuen Namen untersuchten Körper die von mir früher entdeckten sind, und dafs die Eigenschaften, welche zur Feststellung ihrer Existenz und zu der Trennung derselben von einander dienen, die von mir selbst dazu angewendeten sind.

So ist der Körper, welchen sie unter dem Namen der *Isoweinsäure* untersuchen, die von mir als *Tartralsäure* bezeichnete Säure; die Säure, welche sie *Isotartridsäure* nennen, ist diejenige, welche ich als *Tartrelsäure* bezeichnete.

Die unterscheidende Eigenschaft, welche ich zur Trennung dieser Säuren von einander angab und welche in der ungleichen Löslichkeit ihrer Kalksalze in Wasser besteht, ist gleichermafsen diejenige, welche Laurent und Gerhardt anwendeten, um die Isoweinsäure und die Isotartridsäure zu characterisiren; die Existenz der wasserfreien Weinsäure ist gleichermafsen von Laurent und Gerhardt constatirt worden.

Endlich haben sich diese Chemiker vergewissert, dafs die Traubensäure sich unter dem Einflufs der Wärme wie die Wein-

säure verändert, wie ich diefs in meiner ersten Abhandlung angegeben hatte.

Man sieht also, dafs die von mir beschriebenen Versuche und die von mir beobachteten neuen Thatsachen in der bestimmtesten Weise durch Laurent und Gerhardt bestätigt worden sind.

Nachdem dieser Hauptpunkt festgestellt ist, verliert die Discussion begreiflicher Weise einen grofsen Theil ihrer Wichtigkeit, denn es handelt sich nun gewissermafsen nur noch um die Auslegung von Erscheinungen, deren Existenz nicht bezweifelt wird. Auf diese Frage will ich eingehen, zuerst aber die mir durch Laurent und Gerhardt gemachten Einwürfe hervorheben.

1) Diese Chemiker nehmen an, dafs die Tartralsäure (Isoweinsäure) isomer mit der Weinsäure sey, und dafs sich somit die Weinsäure ohne Wasser zu verlieren in Tartralsäure verwandeln könne; aufserdem, anstatt die Tartralsäure als anderthalbbasisch zu betrachten, nehmen sie an, sie sey einbasisch, und geben den Salzen derselben im Allgemeinen die Formel

$$MO, C_8 H_4 O_{10}.$$

2) Laurent und Gerhardt betrachten die Tartrelsäure (Isotartridsäure) als isomer mit der wasserfreien Weinsäure $C_8 H_4 O_{10}$, aber anstatt die neutralen tartrelsauren Salze durch die Formel $MO, C_8 H_4 O_{10}$ auszudrücken, geben sie denselben im Allgemeinen die Formel $MO, C_8 H_4 O_9$. Die von Laurent und Gerhardt für die tartrelsauren Salze vorgeschlagene Formel enthält also 1 Aequivalent Wasser weniger als die von mir gegebene.

Dieses sind, glaube ich, die hauptsächlichsten Einwürfe, welche mir von Laurent und Gerhardt gemacht sind; ich will, auf neue Versuche gestützt, versuchen sie zu widerlegen, und um den Gegenstand vollständiger zu behandeln, werde ich

nacheinander die Tartralsäure, die Tartrelsäure und die wasserfreie Weinsäure untersuchen.

Tartralsäure.

Laurent und Gerhardt nehmen an, dafs die Weinsäure ohne Wasser zu verlieren und somit ohne Aenderung des Gewichts sich in Tartralsäure umwandeln kann, während nach meiner Ansicht diese Umwandlung immer mit einem Verlust an Wasser verbunden ist, welcher einem halben Aequivalent entspricht.

Um ihre Ansicht zu unterstützen, sagen Laurent und Gerhardt zuerst, und ich citire hier ihre Worte, dafs es ein unerhörter Fall in der organischen Chemie sey, in dem Hydratwasser die bestimmende Ursache der Sättigungscapacität der Säure zu sehen. Nach Laurent und Gerhardt ist die Thatsache also richtig für die unorganische Chemie, und unrichtig für die organische Chemie; für jene Chemiker giebt es also zwei verschiedene Chemien.

Diese Chemiker berufen sich aufserdem in ihrer Abhandlung auf Versuche, welche zu beweisen scheinen, dafs die Weinsäure sich ohne Gewichtsveränderung in Tartralsäure umwandelt, und dafs die Tartralsäure sich zu Basen wie eine einbasische Säure verhält.

Da meine Versuche mit denen von Laurent und Gerhardt in keiner Weise übereinstimmen, werde ich sie hier etwas ausführlicher beschreiben.

15 Gramm vorher bei 100° getrocknete und sehr fein gepulverte Weinsäure brachte ich in ein Gay-Lussac'sches Oelbad; ich steigerte die Temperatur allmälig, und wog von Zeit zu Zeit die Weinsäure, um den durch die Wärme verursachten Gewichtsverlust zu bestimmen. Ich fand so, dafs die Weinsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf 100 bis 150° Nichts an Gewicht verliert, dafs sie aber bei 160 bis 170° zu schmelzen anfängt. Wenn

man die Säure in diesem Zeitpunkt, selbst wenn ein Theil derselben noch nicht geschmolzen ist, auf die Wage bringt, so findet man einen erheblichen Gewichtsverlust, welcher mit der Zeit zunimmt, wenn man die Temperatur bei 170° constant erhält. Dieser Versuch ergab bei mehrmaliger Wiederholung immer dieselben Resultate; er beweist, dafs die Weinsäure selbst im Oelbad nicht geschmolzen werden kann, ohne an Gewicht zu verlieren.

Ich habe mich aufserdem vergewissert, dafs die Menge der gebildeten Tartralsäure dem Gewichtsverlust proportional ist, welchen die Weinsäure erlitten hat. Bei der Sättigung von Weinsäure, welche nur während der zum Schmelzen gerade nöthigen Zeit in dem Oelbad gelassen war, mittelst Kreide erhielt ich eine Flüssigkeit, welche nur Spuren von tartralsaurem Kalk enthielt. Bei Wiederholung dieser Operation mit Weinsäure, welche während längerer Zeit einer Temperatur von 170° ausgesetzt gewesen war, wurde die Menge von gebildetem tartralsaurem Kalk um so gröfser gefunden, ein je gröfserer Gewichtsverlust durch die Wage angezeigt wurde.

Es ist mir unmöglich, diesen Versuch, welchen alle Chemiker leicht wiederholen können, mit der Theorie von Laurent und Gerhardt in Einklang zu bringen.

Um zu beweisen, dafs die Bildung der Tartralsäure nicht auf einem Wasserverluste beruhe, beschreiben Laurent und Gerhardt einen Versuch, welchem sie eine gewisse Wichtigkeit beizulegen scheinen. Sie wogen 60 Gramm Weinsäure ab, welche sie dann mit 3 Gramm Wasser mengten; sie brachten das Gemenge in einen Kolben und erhielten es während einer Stunde im Schmelzen, wobei sie von Zeit zu Zeit Wasser zusetzten, so dafs das Gewicht der Substanz immer über 60 Gramm blieb. Nach dieser Operation enthielt die Masse eine gewisse Quantität Tartralsäure. Dieser Versuch scheint ihnen in be-

stimmter Weise darzuthun, dafs die Bildung der Tartralsäure auf einer Molecularumlagerung und nicht auf Entwässerung beruhe.

Ich glaube, dafs Laurent und Gerhardt sich hinsichtlich der Bedeutung ihres Versuches sehr irren. Wissen sie nicht wie ich, dafs die Chemie zahlreiche Beispiele bietet, dafs Entwässerung mitten im Wasser unter dem Einflufs der Wärme vor sich gehen kann? Scheidet sich nicht das schwefelsaure Natron im wasserfreien Zustande aus einer Auflösung aus, welche auf 33° erhitzt ist? Die Hydrate des Kupferoxyds, des Zinnoxyduls, des Antimonoxyds u. a. werden gleichfalls entwässert, wenn man das sie suspendirt enthaltende Wasser zum Sieden erhitzt. Uebrigens kann man die von Laurent und Gerhardt beobachtete Thatsache sehr einfach erklären, ohne zu den Beispielen seine Zuflucht zu nehmen, wo Entwässerung in dem Wasser selbst eintritt. Wenn sie 3 Gramm Wasser zu 60 Gramm Weinsäure setzten, so benetzten sie nur einen kleinen Theil der Säure; wenn sie dann erhitzten, so wurden die nicht benetzten Krystalle theilweise entwässert, unter Bildung von Tartralsäure.

Alle Chemiker haben Gelegenheit gehabt, ähnliche Thatsachen zu beobachten. Erhitzt man z. B. rasch gepulverten Zucker, welcher selbst mit $\frac{1}{20}$ Wasser benetzt ist, so färbt sich häufig ein Theil schon, ehe die ganze Masse auch nur geschmolzen ist.

Ich habe den Versuch von Laurent und Gerhardt wiederholt, und erkannt, dafs man bei vorsichtigem Erhitzen feuchter Weinsäure keine Spur Tartralsäure erhält, dafs man aber im Gegentheil, wenn man feuchte Weinsäure über blofsem Feuer erhitzt, nicht nur Tartralsäure, sondern auch Tartrelsäure und wasserfreie Weinsäure bilden kann, ehe die ganze angewendete Menge Säure geschmolzen ist. Die Chemiker, welche die Einwirkung der Wärme auf die organischen Säuren untersuchten, wissen, dafs die verschiedenen Modificationen sich bei einander

so nahe liegenden Temperaturen bilden, daſs es schwierig ist, nicht mehrere Modificationen auf einmal hervorzubringen.

Ich werde in derselben Weise die Einwürfe von Laurent und Gerhardt widerlegen, welche auf den folgenden Versuch gestützt sind. Diese Chemiker nehmen 20 Gramm Weinsäure, welche sie mit 2 oder 3 Tropfen Wasser benetzen; sie erhalten das Ganze während einer gewissen Zeit im Schmelzen und erhitzen, bis das Gewicht des Rückstands wiederum etwa 20 Gramm beträgt; sie finden in diesem Rückstande Tartralsäure. Die letztere Säure betrachten sie deſshalb als isomer mit der Weinsäure.

Ich erwiedere diesen Chemikern, daſs die in diesem Versuche zugesetzten 2 oder 3 Tropfen Wasser unzureichend waren, um die 20 Gramm Weinsäure gleichförmig zu benetzen, und daſs sich das Gemenge bei 170° wie gewöhnliche Weinsäure verhielt. Laurent und Gerhardt muſsten bei ihrem Versuche selbst eine Bildung saurer Dämpfe wahrnehmen, welche sich bemerklich machte, ehe der Rückstand auf das ursprüngliche Gewicht von 20 Gramm zurückgekommen war. Dieſs beweist, daſs die Wägungen bei Versuchen dieser Art keine Wichtigkeit haben.

Den 20 Gramm wiegenden Rückstand betrachte ich somit als Tartralsäure, welche mehr als 1½ Aequivalente Krystallisationswasser enthält, was ich in folgender Weise darstelle:

$$C_8\ H_4\ O_{10}\ (HO)_{1\frac{1}{2}} + aq.$$

Da die Tartralsäure zerflieſslich ist, begreift sich leicht, daſs sie selbst bei sehr erhöhter Temperatur Wasser zurückhalten kann.

Um meine Ansichten zusammenzufassen, behaupte ich: 1) daſs die Weinsäure nicht ohne Gewichtsverlust geschmolzen werden kann; 2) daſs selbst bei der Annahme einer Schmelzung ohne Gewichtsverlust eine theilweise Entwässerung der Weinsäure angenommen werden könnte, welche die Wage nicht

anzeigt, weil ein Theil der Masse das Wasser zurückhält, welches ein anderer Theil verloren hat.

Um übrigens meiner Beweisführung den letzten Grad von Sicherheit zu geben, blieb mir noch übrig, mittelst der Elementaranalyse zu beweisen, dafs die Tartralsäure weniger Wasser enthält als die Weinsäure. Die Schwierigkeiten, welche mit der Analyse einer Säure verknüpft sind, die durch Wasser verändert und defshalb damit nicht gereinigt und die wegen ihrer Zerfliefslichkeit nicht mit Kupferoxyd gemengt werden kann, hatten mich in meiner ersten Untersuchung verhindert, die Analyse dieser Säure im isolirten Zustande zu versuchen. Da die Einwürfe, welche ich hier beantworte, dieser Analyse ein wahrhaftes Interesse verleihen, mufste ich sie mit einer gewissen Genauigkeit auszuführen suchen.

Um möglichst reine Tartralsäure zu bereiten, erhitzte ich Weinsäure im Oelbad auf 170° und beendigte die Operation erst nachdem ich erkannt hatte, dafs einerseits die Weinsäure grofsentheils in Tartralsäure umgewandelt war, welche mit Kalk ein in Wasser lösliches Salz bildet, und dafs andererseits sich noch keine Tartrelsäure gebildet hatte, welche an dem Niederschlage kenntlich ist, den sie in einer Lösung von essigsaurem Kalk hervorbringt. Bei dieser Darstellung hütete ich mich wohl, das von Laurent und Gerhardt gegebene Beispiel nachzuahmen und anzunehmen, die Weinsäure sey in Tartralsäure umgewandelt, wenn der Wasserverlust einem halben Aequivalent Wasser entspricht; denn ich wufste, dafs das Wasser bei seinem Entweichen brenzliche Säuren und Kohlensäure mit sich fortführt, und dafs mithin der von der Weinsäure erlittene Gewichtsverlust nicht hinreicht, die Zusammensetzung des Rückstandes zu bestimmen.

Um die Tartralsäure vor Feuchtigkeit geschützt zu wägen, brachte ich sie in 3 bis 4 kleine Röhren aus Blei, welche während der Wägung an beiden Enden verschlossen waren, und

welche in das Verbrennungsrohr gebracht während der Analyse schmolzen und dem Kupferoxyd eine kleine, leicht zu verbrennende Menge organischer Substanz darboten. Diese Methode, welche ich für die Analyse aller zerfliefslichen Substanzen empfehle, giebt sehr genaue Resultate, wenn man die Vorsicht anwendet, die organische Substanz in mehrere kleine Röhren zu vertheilen und bei der Anfertigung dieser Röhren Blei in sehr dünnen Blättern anzuwenden.

0,397 Tartralsäure gaben 0,122 Wasser und 0,485 Kohlensäure.

	berechnet	gefunden
8 C	33,0	33,3
5½ H	3,7	3,4
11½ O	63,3	63,3
	100,0	100,0.

Diese Analyse beweist, dafs die Weinsäure bei ihrer Umwandlung in Tartralsäure nicht lediglich in eine isomere Modification übergeht, sondern dafs sie dabei ½ Aequivalent Wasser verliert. Nach der Hypothese von Laurent und Gerhardt müfste die Tartralsäure dieselbe Zusammensetzung besitzen, wie die krystallisirte Weinsäure.

Nachdem ich mittelst der Wage und der Elementaranalyse dargethan habe, dafs die Umwandlung der Weinsäure in Tartralsäure allerdings auf einem Verlust an Wasser beruht, mufs ich noch darauf aufmerksam machen, dafs die Eigenschaften der Tartralsäure in der bestimmtesten Weise die Beziehung bestätigen, welche meiner Ansicht nach zwischen der Zusammensetzung der Weinsäure und der der Tartralsäure besteht.

In der That, wenn das Wasser nicht die Ursache der beobachteten Umwandlungen wäre, könnte die Tartralsäure selbst in genau verschlossenen Röhren wieder zu krystallisirter Weinsäure werden, wie dieses oft an Substanzen beobachtet wird, welche durch Einwirkung der Wärme in einen isomeren Zustand

übergegangen sind; so z. B. wird der geschmolzene Zucker wieder zu undurchsichtigem und krystallinischem Zucker, so wird der braune zähe Schwefel mit der Zeit zu gelbem hartem Schwefel, so die durchsichtige arsenige Säure allmälig zu undurchsichtiger Säure u. a.

Ich habe im Gegentheil Tartralsäure und tartralsaure Salze in verschlossenen Röhren ohne Zersetzung aufbewahrt. Aber wenn man die Tartralsäure oder eine andere der bei Veränderung der Weinsäure entstehenden Säuren, die wasserfreie Weinsäure z. B., mit Wasser in Berührung bringt, nimmt sie allmälig Wasser auf; nach einigen Tagen ist die wasserfreie Weinsäure in Wasser löslich geworden, und reproducirt zuerst die Tartrelsäure, dann die Tartralsäure und zuletzt die krystallisirte Weinsäure. Wenn man sieht, dafs die Weinsäure durch Wasserverlust Veränderung erleidet und nur unter Einflufs des Wassers wieder in ihren früheren Zustand übergeht, scheint es mir schwierig zu seyn, den Einflufs des Wassers auf die Veränderungen dieser Säure zu läugnen.

Ich mufs endlich noch bemerken, dafs die Temperaturumstände, welche die Umwandlungen der Weinsäure bedingen, einen neuen Beweis für die Argumentation abgeben, welche ich der Theorie von Laurent und Gerhardt entgegensetze. Ich habe mich in mehreren Versuchen vergewissert, dafs alle Veränderungen der Weinsäure und der Traubensäure bei 170° vor sich gehen, welche Temperatur der Schmelzpunkt dieser Säuren ist. Ich brachte in ein Oelbad 30 Gramm krystallisirte Weinsäure; das Oelbad wurde während 8 Stunden auf 170° erhalten; es bildete sich zuerst Tartralsäure, dann Tartrelsäure und endlich wasserfreie Weinsäure. Diese Umwandlung trat ganz vollständig ein, denn bei der Behandlung der Masse mit kaltem Wasser blieb die wasserfreie Weinsäure unlöslich zurück und in der Flüssigkeit fand ich nur Spuren von Tartrelsäure.

Wenn man eine Entwässerungserscheinung annimmt, begreift man leicht, dafs alle Veränderungsproducte der Weinsäure sich nach einander bei derselben Temperatur bilden, während dessen nach der Hypothese von Laurent und Gerhardt anzunehmen wäre, dafs eine Reihe von Umsetzungen zu isomeren Modificationen bei einer und derselben Temperatur eintrete. Man weifs aber im Gegentheil, dafs ein Körper durch die Einwirkung der Wärme nur dann solche Veränderungen zu mehreren isomeren Modificationen erleidet, wenn die Wärme allmälig steigt; so ist der Schwefel bei 110° gelb und flüssig und wird bei 260° braun und zähe. Die Uebergänge in isomere Modificationen, welche sich bei gewissen Oxyden zeigen, treten gleichfalls nur bei sehr verschiedenen Temperaturen ein.

Die vorhergehenden Versuche und Betrachtungen scheinen mir also darzuthun, dafs die Tartralsäure nicht lediglich durch Wärme modificirte Weinsäure ist, sondern im Gegentheil entwässerte Weinsäure. Ich werde jetzt die Einwürfe von Laurent und Gerhardt untersuchen, welche sich auf die Sättigungscapacität dieser Säure beziehen.

Ich hatte in meiner ersten Abhandlung bewiesen, dafs die Tartralsäure von der Weinsäure in allen Eigenschaften verschieden sey, und dafs sie aufserdem die sonderbare Eigenschaft besitze, weniger Basis zu sättigen, als die Weinsäure, um neutrale Salze zu bilden.

Es liegt mir daran, hier festzustellen, dafs diese Thatsache, welche mir wichtig zu seyn scheint, durch Laurent und Gerhardt nicht bestritten worden ist; nur, statt mit mir die Tartralsäure als anderthalbbasisch zu betrachten, nehmen diese Chemiker an, diese Säure sey einbasisch, und statt also die neutralen tartralsauren Salze durch die Formel $(MO)_{1\frac{1}{2}}, C_8H_4O_{10}$ auszudrücken, gaben sie ihnen die Formel $MO, C_8H_4O_{10}$, welche die der gewöhnlichen sauren weinsauren Salze ist.

Die neuerdings von mir angestellten Analysen der tartralsauren Salze bestätigen die Formel, welche ich in meiner früheren Abhandlung aufgestellt hatte, und sie stimmen nicht überein mit der von Laurent und Gerhardt. Als die Ursache hiervon betrachte ich die Unreinheit der von diesen Chemikern analysirten Salze. Ich werde zuerst die Methode beschreiben, welche ich zur Darstellung reiner tartralsaurer Salze anwendete, und ich werde dann meine Gründe auseinandersetzen, wefshalb ich glaube, dafs die von Laurent und Gerhardt untersuchten tartralsauren Salze nicht rein waren.

Um die Zusammensetzung der neutralen tartralsauren Salze zu ermitteln, habe ich diese Salze nach mehreren Methoden dargestellt und dann der Analyse unterworfen. Der tartralsaure Kalk wurde erhalten durch Schmelzen der Weinsäure bei 170° und Unterbrechung der Schmelzung in zwei sehr verschiedenen Zeitpunkten, 1) wenn nur ein Theil der Weinsäure in Tartralsäure umgewandelt war, und 2) wenn die Weinsäure vollständig in Tartralsäure umgewandelt war und selbst wenn die Tartrelsäure bereits sich zu bilden begann. Die beiden Säuren wurden in kaltem Wasser gelöst und mit Kreide gesättigt; die filtrirte Flüssigkeit wurde mittelst einiger Tropfen Alkohol gefällt. Der Niederschlag wurde dann zuerst im luftleeren Raume, dann im Oelbad bei 120° getrocknet. Laurent und Gerhardt glauben, dafs dieses Verfahren ein reines Salz nicht geben könne; ich bin im Gegentheil der Ansicht, dafs es den tartralsauren Kalk vollkommen rein giebt, und was hierfür spricht, ist, dafs dieses Salz unter sehr abgeänderten Umständen dargestellt immer dieselbe Zusammensetzung ergeben hat.

Das von Laurent und Gerhardt zur Darstellung von tartralsaurem Kalk angewendete Verfahren scheint mir im Gegentheil vollkommen fehlerhaft zu seyn; es besteht darin, tartrelsaures Ammoniak durch Einwirkung eines Ueberschusses von Ammoniak in tartralsaures zu verwandeln, und der Flüssigkeit

essigsauren Kalk und dann Alkohol zuzusetzen; es wird *eine zähe Masse* ausgeschieden, die wiederholt mit Alkohol gewaschen wird und welche Laurent und Gerhardt als reinen tartralsauren Kalk betrachten.

Ich bin überzeugt, dafs alle Chemiker mit mir die Unmöglichkeit erkennen werden, unter diesen Umständen ein reines Salz darzustellen. Bei Zusatz von Alkohol zu einer sehr zusammengesetzten Flüssigkeit, welche tartrelsaures Ammoniak, tartralsaures Ammoniak, überschüssiges Ammoniak, Spuren von tartrelsaurem Kalk, tartralsauren Kalk und überschüssigen essigsauren Kalk enthält — wie soll man annehmen dürfen, dafs der zähe Niederschlag, der sich in einer solchen Flüssigkeit bildet, nicht eine kleine Menge der aufgelöst gewesenen Substanzen enthält?

Doch ist es die Analyse dieses Salzes, auf welche sich Laurent und Gerhardt stützen, um die allgemeine Formel der tartralsauren Salze abzuändern.

Die von mir angewendete Methode zur Darstellung des tartralsauren Kalkes ist, wie ich glaube, frei von allen Mängeln, welche man der von Laurent und Gerhardt gebrauchten vorwerfen kann. In der That erhalte ich durch Sättigung von Tartralsäure mit kohlensaurem Kalk eine Flüssigkeit, welche nur tartralsauren Kalk enthält, weil der weinsaure und der tartrelsaure Kalk unlöslich in Wasser sind; auch bewirkt der Zusatz von Alkohol die Bildung eines Niederschlags, welcher nicht ausgewaschen zu werden braucht und also der zersetzenden Einwirkung von Waschflüssigkeit nicht ausgesetzt wird, und dessen Reinheit durch die vollkommene Beständigkeit seiner Zusammensetzung verbürgt wird.

Laurent und Gerhardt glauben, dafs der so dargestellte tartralsaure Kalk immer eine gewisse Menge eines neuen Salzes enthalte, welches sie als *metaweinsauren Kalk* bezeichnen. Ich habe mich vergewissert, dafs der auf die beschriebene Weise

erhaltene tartralsaure Kalk nur unerhebliche Mengen von weinsaurem und metaweinsaurem Kalk und irgend welchen andern unlöslichen Salzen enthält, und dafs man ihn jedenfalls reinigen kann, indem man ihn in kaltem Wasser löst, wo der weinsaure Kalk ungelöst zurückbleibt, und die Flüssigkeit wiederum mit Alkohol fällt.

Ich glaube somit, dafs das von mir angewendete Verfahren das einzige ist, welches reinen tartralsauren Kalk geben kann, während der zähe Niederschlag von Laurent und Gerhardt eine gewisse Menge der in der Flüssigkeit enthaltenen Substanzen beigemengt oder chemisch verbunden enthalten mufs. Die Analyse dieses Salzes mufste ihnen somit weniger Kalk ergeben, als in dem reinen Salze enthalten ist.

Bei der Analyse der verschiedenen tartralsauren Salze erhielt ich folgende Resultate :

Tartralsaurer Kalk.

0,861 Salz gaben 0,205 Kalk = 23,8 pC.
0,559 „ „ 0,132 „ = 23,6 „
Die Formel $(CaO)_{1\frac{1}{2}}$, $C_8\ H_4\ O_{10}$ verlangt 24,1 pC. Kalk.

Tartralsaures Bleioxyd.

I. 0,705 Salz gaben 0,388 Bleioxyd = 55 pC. Das Salz war dargestellt worden durch Lösen von tartralsaurem Kalk in kaltem Wasser, Zersetzen mit Oxalsäure, Niederschlagen der Tartralsäure mit einfach-essigsaurem Bleioxyd und Waschen des Niederschlags mit kaltem Wasser.

II. 0,556 Salz gaben 0,313 Bleioxyd = 56,3 pC. Das Salz war nach der Methode von Laurent und Gerhardt dargestellt worden, welche darin besteht, tartrelsaures Ammoniak durch einen Ueberschufs von Ammoniak in tartralsaures zu verwandeln, und die Flüssigkeit mit einfach-essigsaurem Bleioxyd zu fällen.

III. 0,624 Salz gaben 0,345 Bleioxyd = 55,2 pC. Das Salz war nach der vorhergehenden Methode dargestellt worden.

Die Formel $(PbO)_{1\frac{1}{2}}$, $C_8\ H_4\ O_{10}$ verlangt 55,9 pC. Bleioxyd.

Man sieht, dafs alle diese Analysen für die Tartralsäure die Formel bestätigen, welche ich in meiner ersten Abhandlung dafür gegeben hatte, und dafs sie beweisen, dafs diese Säure allerdings anderthalb-basisch ist.

Tartrelsäure.

Laurent und Gerhardt haben mit mir die Existenz einer Säure angenommen, welche sich zwischen die Tartralsäure und die wasserfreie Weinsäure einreiht. Sie haben die Richtigkeit des Kennzeichens bestätigt, welches ich für die Unterscheidung der Tartralsäure und der Tartrelsäure angab, und welches bekanntlich darin besteht, essigsauren Kalk den Lösungen dieser Säuren zuzusetzen. Die Tartralsäure bildet hierbei keinen Niederschlag, weil der tartralsaure Kalk sehr löslich ist, während die Tartrelsäure einen zähen und in Wasser unlöslichen Niederschlag bildet.

Die Einwürfe von Laurent und Gerhardt beziehen sich also nur auf die Zusammensetzung der tartrelsauren Salze; statt dieselben durch die Formel MO, $C_8\ H_4\ O_{10}$ auszudrücken, gaben sie ihnen die Formel MO, $C_8\ H_2\ O_9$. Also hätte nach diesen Chemikern das Tartrelsäurehydrat die Formel $C_8\ H_4\ O_{10}$, und wäre folglich isomer mit der wasserfreien Weinsäure, während die tartrelsauren Salze von den sauren und wasserfreien weinsauren Salzen um 1 Aequivalent Wasser verschieden wären.

Ehe ich die Einwürfe beantworte, welche sich auf die Tartrelsäure beziehen, mufs ich hervorheben, dafs Laurent und Gerhardt — nachdem sie zuerst erklärten, dafs das Wasser ohne Einflufs auf die Sättigungscapacität der organischen Säuren sey, und dafs die Veränderungen der Weinsäure, welche ich als Entwässerungserscheinungen betrachte, nur Uebergänge in

isomere Zustände seyen — doch mit mir annehmen, die Tartrelsäure enthalte weniger Wasser als die Weinsäure, und sättige auch weniger Basis als die letztere Säure. Laurent und Gerhardt gestehen mir somit hier den wichtigsten Punkt der Discussion zu, dafs nämlich die Weinsäure beim Erhitzen entwässert wird und dafs die Sättigungscapacität in dem Mafse abnimmt als Wasser austritt.

Die Behauptungen von Laurent und Gerhardt, welche sich auf die Tartrelsäure beziehen, beruhen auf folgenden zwei Beobachtungen:

1) die Tartrelsäure verwandle sich unter dem Einflufs der Wärme ohne Gewichtsänderung in wasserfreie Weinsäure;

2) der gefundene Gehalt an Basis in einem tartrelsauren Salze stimme besser mit der Formel MO, C_8 H_5 O_9 als mit der von mir angenommenen Formel MO, C_8 H_4 O_{10}.

Es wird mir leicht seyn, Laurent und Gerhardt in beiden Punkten zu widerlegen.

Ich wollte zuerst den ersteren Versuch dieser Chemiker wiederholen und untersuchen, ob wirklich die Tartrelsäure sich ohne Gewichtsverlust vollständig in wasserfreie Weinsäure verwandle. Ich erhitzte Tartrelsäure in einem Bade auf 170°, um die Veränderung hervorzubringen, welche die Säure in Wasser unlöslich machen soll. Weit entfernt zu finden, dafs diese Veränderung ohne Gewichtsverlust vor sich gehe, fand ich im Gegentheil bei wiederholten Wägungen einen sehr bemerkbaren Gewichtsverlust, welcher nicht allein auf der Entwicklung von Wasser beruht, sondern auch auf der Bildung saurer Dämpfe, die ich mittelst Reagenspapier nachwies.

Ich bin geneigt zu glauben, dafs, wenn Laurent und Gerhardt den bei der Umwandlung von Tartrelsäure in wasserfreie Weinsäure stattfindenden Gewichtsverlust nicht wahrnahmen, diefs defshalb geschah, weil sie den Einflufs der feuchten Luft auf die Tartrelsäure nicht vermeiden konnten, welche im

Augenblick der Wägung oder bei dem Zerkleinern der Säure bei Luftzutritt ihrer grofsen Zerfliefslichkeit wegen sogleich eine hinlänglich grofse Menge Wasser anzieht, um den durch die Erwärmung erlittenen Gewichtsverlust zu compensiren.

Um übrigens hier auf verschiedene Stellen in der Abhandlung von Laurent und Gerhardt zu antworten, wo diese Chemiker gewisse Folgerungen aus den Gewichtsverlusten ziehen wollen, welche die Weinsäure bei dem Erwärmen erleidet, und wo sie beweisen wollen, dafs die durch die Wage angegebenen Verluste an Wasser nicht mit meinen Formeln in Uebereinstimmung stehen, mufs ich bemerken, dafs Laurent und Gerhardt in ihrer Abhandlung stets vergessen haben, dafs die Veränderungen der Weinsäure erst bei 170° vor sich gehen, das heifst bei einer Temperatur, wo man die Bildung flüchtiger brenzlicher Säuren nicht vermeiden kann und wo mithin der durch die Wage angegebene Gewichtsverlust nicht nur auf einer Ausscheidung von Wasser, sondern auch auf der Bildung der flüchtigen Substanzen beruht, welche, wie ich festgestellt habe, in demselben Zeitpunkt hervorgebracht werden, wo die Umwandlungen der Weinsäure vor sich gehen.

Man mufs also bei dieser Art von Untersuchungen auf den Gebrauch der Wage verzichten, um die Quantität des sich entwickelnden Wassers zu bestimmen, und sich lediglich an die Elementaranalyse halten. Aber selbst unter der Voraussetzung, Laurent's und Gerhardt's Beobachtung sey richtig und die Tartrelsäure könne sich wirklich bei 170° ohne Gewichtsverlust in wasserfreie Weinsäure $C_8 H_4 O_{10}$ verwandeln, scheint mir dieser Versuch in keiner Weise die von mir angestellten zu widerlegen; er würde einfach die Existenz der in Wasser löslichen wasserfreien Tartrelsäure $C_8 H_4 O_{10}$ beweisen und nicht die Unrichtigkeit der Formeln HO, $C_8 H_4 O_{10}$ und MO, $C_8 H_4 O_{10}$, welche nach Laurent und Gerhardt (? d. R.) die Zusam-

mensetzung der Tartrelsäure und der tartrelsauren Salze ausdrücken sollen.

Ich habe indessen einen Versuch angestellt, welchen ich ausführlicher beschreiben will, und der mir zu beweisen scheint, dafs der in Wasser lösliche Körper, welcher sich vor der wasserfreien Weinsäure bildet, allerdings ein Säurehydrat ist, und dafs er in seinen chemischen Eigenschaften von der wasserfreien Weinsäure abweicht.

Man weifs, dafs ein Säurehydrat unter dem Einflufs von Ammoniakgas ein Ammoniaksalz bildet, während eine wasserfreie Säure bei Gegenwart dieses Gases entweder keine Veränderung erleidet, oder eine Amidsäure oder ein Amid bildet.

Ich bereitete absoluten Alkohol, welcher nach mehrmaliger Destillation über Aetzkalk keine Spur Wasser mehr enthielt; ich löste in diesem wasserfreien Alkohol möglichst reine Tartrelsäure und unterwarf diese Lösung der Einwirkung von wohlgetrocknetem Ammoniakgas. Das Gas wurde sofort unter Wärmeentwicklung absorbirt; es bildete sich ein reichlicher zäher Niederschlag, welcher alle Kennzeichen von zweifach-tartrelsaurem Ammoniak hatte, und nicht die einer Amidverbindung. Dieses Salz war in Wasser vollständig löslich; mit Alkalien entwickelte es sogleich und selbst in der Kälte Ammoniak; seine Auflösung wurde durch Kalksalze gefällt und gab einen Niederschlag von tartrelsaurem Kalk, der an seiner Unlöslichkeit in Wasser und seiner Zähigkeit leicht zu erkennen war. Die Tartrelsäure verhielt sich somit in diesem Versuch wie ein der Weinsäure und der Tartralsäure vollkommen vergleichbares Säurehydrat; denn diese Säuren gaben nach dem Lösen in wasserfreiem Alkohol und nachheriger Behandlung mit Ammoniak saures weinsaures und saures tartralsaures Ammoniak.

Ich komme jetzt zu den Schlufsfolgerungen, welche aus der Analyse der tartrelsauren Salze gezogen wurden.

Laurent und Gerhardt berufen sich in ihrer Abhandlung auf Analysen des tartrelsauren Kalks, Baryts, Strontians und Bleioxyds, welche alle die allgemeine Formel MO, C_8 H_3 O_9 bestätigen. Ich bedaure, dafs diese Chemiker die Verfahrungsweisen zur Darstellung ihrer Salze nicht kennen gelehrt haben; sie begnügen sich mit der Angabe, dafs sie Tartrelsäure zu Salzen von Kalk, Baryt und Bleioxyd gesetzt haben.

Aber wie wurde ihre Tartrelsäure im Zustande der Reinheit erhalten? Die ganze Schwierigkeit liegt hier. Was mich betrifft, mufs ich es für unmöglich erklären, die tartrelsauren Salze von Baryt, Strontian und Bleioxyd rein darzustellen, und das einzige tartrelsaure Salz, welches man rein erhalten kann, ist der tartrelsaure Kalk.

Man bereitet in der That die Tartrelsäure durch Schmelzen der Weinsäure, welche zuerst in Tartralsäure übergeht; nun hält, selbst bei sehr langsam geleiteter Operation, die Tartrelsäure, welche man für rein zu halten geneigt seyn könnte, Spuren von Tartralsäure zurück. Bei der Bereitung eines zur Analyse bestimmten tartrelsauren Salzes ist es also unumgänglich nöthig, ein Salz zu wählen, dessen Basis mit der Tartralsäure ein lösliches und mit der Tartrelsäure ein unlösliches Salz bildet; sonst wird der Niederschlag stets ein Gemenge zweier Salze seyn. Da die tartralsauren und tartrelsauren Salze von Strontian, Baryt und Bleioxyd in Wasser gleichmäfsig unlöslich sind, schlagen sie sich immer mit einander gemengt nieder; ich kann defswegen unmöglich annehmen, dafs Laurent und Gerhardt diese Salze rein erhielten. Der tartrelsaure Kalk, welcher in Wasser unlöslich ist, während der tartralsaure löslich ist *), scheint mir das einzige Salz zu seyn, welches sich rein darstellen läfst.

*) Das Original hat, wörtlich übersetzt: „Der tartrelsaure Kalk, welcher in Wasser löslich ist, während der tartrelsaure unlöslich ist" u. s. w.

Ich hatte die Darstellung des tartrelsauren Bleioxyds versucht, indem ich den tartrelsauren Kalk in der Kälte mittelst Oxalsäure zersetzte und dann die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd fällte, aber ich erkannte, dafs das Bleioxydsalz während des Auswaschens eine rasche Zersetzung erleidet, welche die Bestimmung des Gehalts des Salzes an Basis sehr veränderlich ausfallen läfst.

Die allgemeine Formel der tartrelsauren Salze konnte somit nur durch die Analyse des tartrelsauren Kalkes festgestellt werden.

Um die Formeln der Tartrelsäure und der tartrelsauren Salze zu berichtigen, stützen sich Laurent und Gerhardt auf die Bestimmung des in dem tartrelsauren Kalk enthaltenen Kalkes; es läfst sich leicht beweisen, dafs man aus dieser Bestimmung keine entscheidende Schlufsfolgerung ziehen kann.

Nimmt man nämlich für den tartrelsauren Kalk die von mir vorgeschlagene Formel $CaO, C_8 H_4 O_{10}$ an, so berechnen sich nach dieser 17,5 pC. Kalk, während die von Laurent und Gerhardt vorgeschlagene Formel $CaO, C_8 H_3 O_9$ 18,5 pC. Kalk verlangt; man sieht, dafs es sich hier um die Differenz von 1 pC. bei der Analyse eines Salzes handelt, das, wie der tartrelsaure Kalk, wenig beständig, syrupartig und unkrystallisirbar ist; ich glaube, dafs es unmöglich ist, für eine so geringe Schwankung in der Analyse einzustehen.

Um die Formel der wasserfreien Tartrelsäure festzustellen und zu suchen, ob diese Säure in ihren Salzen durch $C_8 H_3 O_9$ oder durch $C_8 H_4 O_{10}$ auszudrücken ist, hielt ich es für nöthig, mich nicht mit der Bestimmung des Gehalts des Kalksalzes an Kalk zu begnügen, sondern das Salz auch mittelst Kupferoxyd zu analysiren.

Es zeigt sich hier eine Schwierigkeit, welche mich einige Zeit hindurch aufhielt. Die Chemiker wissen in der That, dafs man bei organisch-chemischen Untersuchungen niemals ein Kalksalz analysirt, aus Furcht, dafs man in der Verbrennungsröhre

ein Gemenge von Kalk und kohlensaurem Kalk erhalte, was die Bestimmung des Kohlenstoffs ungewifs seyn lassen könnte.

Da die Analyse des tartrelsauren Kalkes für die hier zu lösende Frage sehr wichtig war, mufste ich also aufsuchen' unter welchen Umständen die Analyse des Kalksalzes einer organischen Säure genaue Resultate geben kann. Meine Untersuchungen ergaben, dafs der weinsaure Kalk, und somit auch der tartrelsaure Kalk, in folgender Weise genau analysirt werden können. Bevor das Salz in die Verbrennungsröhre gebracht wird, mischt man es mit einem grofsen Ueberschufs fein gepulverter Borsäure; diese beiden Substanzen werden dann mit feinem Kupferoxyd gemengt. Man erhält so direct alle Kohlensäure, welche durch Verbrennung des Kalksalzes gebildet wird; bei Beendigung der Analyse läfst man einen Strom von Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr hindurchstreichen, um die letzten Spuren von Kohle zu verbrennen.

Nach der Angabe der Art der Analyse will ich nun die einzelnen Zahlen von der Analyse des tartrelsauren Kalkes mittheilen :

1) 0,205 tartrelsaurer Kalk gaben 0,0357 Kalk = 17,4 pC
2) 0,451 „ „ „ 0,077 „ = 17 „

Ich habe mich vergewissert, dafs der tartrelsaure Kalk nicht in dem Bade getrocknet werden darf, wenn er noch feucht ist, weil ihn das Wasser während des Trocknens zersetzt und zu tartralsaurem Kalk macht. Das Salz, dessen Analyse soeben mitgetheilt wurde, war defshalb einfach in dem leeren Raum während einiger Tage getrocknet worden. Die Formel CaO, $C_8 H_4 O_{10}$, HO verlangt 16,5 pC. Kalk.

Ich wollte die Quantität Wasser bestimmen, welche das vorhergehende Salz, nachdem es in dem leeren Raume getrocknet ist, bei dem Erwärmen auf 120° verliert. 0,847 vorher im leeren Raume getrockneter tartrelsaurer Kalk verloren bei 120° 0,043 oder 5 pC. Unter der Annahme, dafs der tartrel-

saure Kalk CaO, C_8 H_4 O_{10}, HO 1 Aequivalent Wasser verlöre, giebt die Rechnung einen Verlust von genau 5 pC. Man kann also annehmen, dafs dem bei 120° getrockneten tartrelsauren Kalk die Formel CaO, C_8 H_4 O_{10} zukomme.

Diese Resultate sind auch durch die Elementaranalyse des Kalksalzes bestätigt worden.

0,365 im luftleeren Raume getrockneter tartrelsaurer Kalk gaben 0,0575 Kalk; 0,443 Salz gaben 0,142 Wasser und 0,451 Kohlensäure.

	berechnet	gefunden
CaO	16,5	15,7
8 C	28,4	27,7
5 H	2,9	3,5
11 O	52,2	53,1
	100,0	100,0.

1) 0,640 bei 120° getrockneter tartrelsaurer Kalk gaben 0,137 Wasser, 0,713 Kohlensäure und 0,109 Kalk. — 2) 0,468 bei 120° getrocknetes Salz gaben 0,108 Wasser, 0,526 Kohlensäure und 0,082 Kalk. — 3) 0,512 bei 140° getrocknetes Salz gaben 0,580 Kohlensäure und 0,087 Kalk (die Wasserbestimmung ging verloren).

	berechnet	gefunden 1	gefunden 2	gefunden 3
CaO	17,5	17,0	17,5	16,9
8 C	30,0	30,3	30,6	30,8
4 H	2,5	2,3	2,5	—
10 O	50,0	50,4	49,4	—
	100,0	100,0	100,0.	

Die Analysen scheinen mir in hinlänglich bestimmter Weise für die tartrelsauren Salze die allgemeine Formel MO, $C_8H_4O_{10}$ zu bestätigen, welche ich in meiner ersten Abhandlung angenommen hatte.

Wasserfreie Weinsäure.

Laurent und Gerhardt haben weder die Existenz noch die Zusammensetzung des unlöslichen Körpers bestritten, welcher sich bei dem Erhitzen der Weinsäure bildet und den ich als *wasserfreie Weinsäure* bezeichnet hatte. Da die wasserfreie Weinsäure in Wasser unlöslich und ihre Darstellung somit leicht ist, giebt sie auch wirklich bei der Analyse sehr scharfe Resultate.

Doch wollen Laurent und Gerhardt, indem sie ihre Ideen über wasserfreie Säuren auf diese Verbindungen anwenden, dieselbe nicht als eine Säure betrachten, und sie bezeichnen sie als *Weinsäure-Anhydrid*. Ich glaube, dafs die Chemiker, welche die Ansichten Laurent's und Gerhardt's über die Constitution der Säuren und Salze nicht theilen, diesen allgemeinen Ausdruck *Anhydrid* verwerfen müssen, welcher nach diesen Letztern für alle diejenigen Substanzen anzuwenden wäre, welche wir als wasserfreie Säuren betrachten. Die Annahme des Ausdrucks Anhydrid schliefst in der That das Zugeständnifs ein, dafs die wasserfreien Säuren die Eigenschaft verloren haben, sich mit Basen zu vereinigen; während ich es als unbestreitbar betrachte, dafs die wasserfreien Säuren, deren Anzahl täglich wächst, von ihren Hydraten nicht getrennt werden dürfen, dafs sie alle allgemeinen Eigenschaften der Säuren darbieten, dafs sie sich mit Basen vereinigen und diese sättigen wie die Säurehydrate, und dafs sie nach den Berthollet'schen Gesetzen die flüchtigern oder weniger löslichen Säuren aus ihren salzartigen Verbindungen austreiben.

Ich verwerfe also den Ausdruck Anhydrid, weil er darauf hinausgeht, die wasserfreien Säuren von ihren Hydraten zu trennen, und in zwei verschiedene Categorien Körper zu stellen, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften unter sich die gröfste Analogie zeigen.

Da Dumas und Piria bei ihren wichtigen Untersuchungen über die dem Brechweinstein analogen weinsauren Doppelsalze*) dargethan haben, dafs dieselben auf 180° erhitzt 2 Aequivalente Wasser verlieren und eine durch die Formel C_8 H_2 O_8 ausgedrückte Gruppe von Atomen in sich enthalten, so schien es mir wichtig zu untersuchen, ob der unlösliche, von mir als *wasserfreie Weinsäure* bezeichnete Körper C_8 H_4 O_{10} nicht etwa das Hydrat einer Säure C_8 H_2 O_8 sey. Unter dieser Voraussetzung wäre die wahre wasserfreie Weinsäure C_8 H_2 O_8, und das weinsaure Bleioxyd und das weinsaure Silberoxyd, welche man jetzt als wasserfreie Salze betrachtet, enthielten noch 2 Aequivalente Wasser.

Um diese Frage zu lösen, untersuchte ich zuerst, ob einige weinsaure Salze, und namentlich das weinsaure Bleioxyd, nicht eine gewisse Menge Wasser verlieren, wenn man sie gegen 200° erhitzt.

Ich brachte etwa 30 Gramm vollkommen reines weinsaures Bleioxyd in eine Retorte; die Retorte wurde in ein Oelbad gesetzt, dessen Temperatur während fünf Stunden bei etwa 200° erhalten wurde. Bei dieser Operation entwickelte sich keine Spur von Wasser, und das Bleioxydsalz behielt seine gewöhnliche Zusammensetzung $(PbO)_2$, C_8 H_4 O_{10}. Wollte man also die wasserfreie Weinsäure durch die Formel C_8 H_2 H_8 ausdrücken, so müfste man annehmen, dafs das Bleioxydsalz selbst bei 200° 2 Aequivalente Wasser zurückhalte, was ohne Beispiel in der Chemie ist.

Ich glaubte, dafs die Einwirkung des Ammoniakgases einiges Licht auf die wahre Constitution der Verbindung $C_8 H_4 O_{10}$ werfen könne. Man hat in der That gesehen, dafs durch Auflösen der Weinsäure, Tartralsäure und Tartrelsäure, welche Hydrate sind, in wasserfreiem Alkohol und Behandeln der Lösung mit Ammo-

---

*) Diese Annalen XLIV, 66. D. R.

niakgas ich unmittelbar Ammoniaksalze erhielt. Wenn nun die Verbindung $C_8 H_4 O_{10}$ nur ein Säurehydrat wäre, so müfste sie, wie die vorhergehenden Verbindungen, unter der Einwirkung von Ammoniakgas ein Ammoniaksalz bilden.

Ich suspendirte also wasserfreie Weinsäure in absolutem Alkohol, und liefs durch die Flüssigkeit Ammoniakgas im Ueberschufs streichen. Die wasserfreie Weinsäure wurde aufserdem während mehrerer Tage in dem mit Ammoniakgas gesättigten wasserfreien Alkohol gelassen; nach dieser Zeit wurde die Substanz, welche noch suspendirt war, durch Filtration getrennt und getrocknet; ich fand, dafs die wasserfreie Weinsäure selbst nach so langem Verweilen in mit Ammoniakgas gesättigtem Alkohol keine Veränderung erlitten hatte. Dieser Versuch scheint mir ziemlich beweisend zu seyn, und darzuthun, dafs die Verbindung $C_8 H_4 O_{10}$ allerdings eine wasserfreie Säure ist, weil sie nur bei Gegenwart von Wasser ein Ammoniaksalz bildet.

Uebrigens verhält sich auch in andern Beziehungen die wasserfreie Weinsäure wie eine wasserfreie Säure. So bildet sie in Berührung mit Basen keine Salze, die mit Säuren einen Niederschlag geben, wie es doch ihrer Unlöslichkeit wegen der Fall seyn müfste, wenn sie sich als Ganzes mit den Basen verbände. Je nach der Menge der angewendeten Basis bildet sich ein tartrelsaures, tartralsaures oder weinsaures Salz. Laurent hat aufserdem bewiesen, dafs bei mäfsigem Erhitzen der wasserfreien Weinsäure in einem Strom von Ammoniakgas man eine Amidsäure erhält, und dafs sie in dieser Beziehung sich wie eine der wasserfreien Säuren verhält, welche von mehrbasischen Säuren sich ableiten.

Da diese Abhandlung nur zum Zweck hat, den mir von Laurent und Gerhardt gemachten Einwürfen zu antworten und die Richtigkeit der Resultate zu beweisen, welche ich in

meiner ersten Abhandlung über die Säuren, die in ihren allgemeinen Eigenschaften und ihrem Wassergehalt von der Weinsäure verschieden sind und durch Aufnahme von Wasser wieder zu letzteren werden können, angab, so habe ich mich hier nicht mit der Metaweinsäure zu beschäftigen, welche nach Laurent und Gerhardt sich durch die einfache Schmelzung der Weinsäure bildet und mit derselben isomer seyn soll.

Ich denke indessen nächstens das Studium dieser Säure wieder aufzunehmen, weil es meiner Ansicht nach unmöglich ist, die Weinsäure bei 170° zu schmelzen, ohne dafs ein Gewichtsverlust einträte und eine gewisse Menge von Tartralsäure sich bildete, deren Gegenwart vielleicht die Unterschiede erklären könnte, welche man zwischen der krystallisirten und der geschmolzenen Weinsäure gefunden hat.

Schlufsfolgerungen.

Die in dieser Abhandlung angegebenen Thatsachen erlauben mir folgende Schlufsfolgerungen zu ziehen:

1) Meine früheren Untersuchungen über die Producte der Erhitzung der Weinsäure und der Traubensäure werden durch die in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Versuche vollkommen bestätigt. Ich habe in der That festgestellt, dafs die Weinsäure und die Traubensäure, ehe sie brenzliche Producte liefern, jede drei Säuren bildet, welche unter sich durch ihren Gehalt an Hydratwasser, ihre allgemeinen Eigenschaften und ihre Sättigungscapacität verschieden sind, wie ich diefs vorher angegeben hatte. Ich habe aufserdem gezeigt, dafs, mit Ausnahme der Metaweinsäure, die von Laurent und Gerhardt unter neuen Namen untersuchten Säuren dieselben sind, welche ich entdeckt hatte, und dafs die zu ihrer Erkennung und Trennung von einander dienenden Eigenschaften dieselben sind, welche ich angewendet hatte.

2) Die Bildung der Tartralsäure, welche nach Laurent und Gerhardt auf dem Uebergang in einen isomeren Zustand beruhen soll, mufs einem Austreten von Wasser zugeschrieben werden. Die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche beweisen in der That, dafs die bei 170° vor sich gehende Bildung von Tartralsäure stets von einem leicht nachweisbaren Wasserverlust begleitet ist, und dafs die Menge der gebildeten Tartralsäure der Entwässerung der Weinsäure proportional ist.

3) Das von Laurent und Gerhardt angewendete Verfahren, tartralsaure Salze darzustellen, welches in dem Zusatz von Alkohol zu einer 4 bis 5 verschiedene Substanzen in Auflösung enthaltenden Flüssigkeit besteht, kann nur unreine Producte geben, deren Analyse mithin keine Sicherheit bietet.

4) Gestützt auf die Bestimmung der Menge der in tartrelsauren Salzen enthaltenen Menge Basis hatten Laurent und Gerhardt vorgeschlagen, von der allgemeinen Formel dieser Salze 1 Aequivalent Wasser abzuziehen; ich habe erkannt, dafs diese Frage nicht durch die Bestimmung der Sättigungscapacität entschieden werden könne, und dafs die Elementaranalyse der tartrelsauren Salze die in meiner ersten Abhandlung für dieselben gegebene Formel bestätigt.

5) Die wasserfreie Weinsäure und Tartrelsäure sind nicht isomer, wie diefs Laurent und Gerhardt behaupten, sondern ihre Formeln sind wirklich um 1 Aequivalent Wasser verschieden, und es ist mir unmöglich gewesen, die Umwandlung der Tartrelsäure in wasserfreie Weinsäure ohne Gewichtsverlust zu bewerkstelligen, von welcher Laurent und Gerhardt in ihrer Abhandlung sprechen. Ich fand immer bei 170°, das heifst bei der Temperatur, bei welcher die Umwandlung vor sich geht, nicht nur eine Entwicklung von Wasser, sondern auch eine Bildung saurer Dämpfe, wodurch das Gewicht des Rückstandes verschieden ausfällt. Es scheint mir demnach bewiesen, dafs der Ansicht von Laurent und Gerhardt entgegen man aus

den Gewichtsverlusten, welche die Weinsäure bei 170° erleidet, keine Folgerungen ziehen kann, 1) weil ein Austreten von Wasser stattfinden kann, ohne dafs es durch die Wage angezeigt wird, 2) weil bei der Temperatur, bei welcher die Umwandlungen vor sich gehen, sich nicht allein Wasser, sondern auch Kohlensäure und brenzliche Säuren entwickeln.

Nachdem ich die von Laurent und Gerhardt mir gemachten Einwürfe beantwortet habe, glaube ich von neuem behaupten zu können, dafs in der organischen wie in der unorganischen Chemie das Hydratwasser einen Einflufs auf die Sättigungscapacität der Säure ausübt, und dafs die Veränderungen der Weinsäure und der Traubensäure, *welche auf die Sättigungscapacität dieser Säuren einwirken*, nicht auf dem Uebergang in isomere Zustände beruhen, und dafs sie immer von einer Entwicklung von Wasser begleitet sind.

Ueber das Verhalten des Diplatosamins zu Cyan;
von *G. B. Buckton.*

Das eigenthümliche Verhalten, welches das Anilin, Toluidin und verschiedene andere flüchtige organische Basen, der Einwirkung von Cyan ausgesetzt, darbieten, machte es wünschenswerth, das Verhalten einiger unter den fixen Basen nach derselben Richtung hin zu untersuchen. Auf den Wunsch und unter der Leitung des Hrn. Dr. Hofmann unternahm ich einige Versuche über diesen Gegenstand, deren Resultate ich hier mittheile.

Ich arbeitete mit dem von Reiset entdeckten merkwürdigen Alkaloïd, welches durch Behandlung des grünen Magnus'schen Salzes mit Ammoniak erhalten wird und schon lange unter

dem Namen von Reiset's erster Platinbasis bekannt ist, und für welches man neuerdings den kürzeren Namen *Diplatosamin* vorgeschlagen hat.

Leitet man durch eine mäfsig concentrirte, kohlensäurefreie Lösung von Diplatosamin einen Strom von Cyangas, so wird dieses langsam absorbirt, und es setzt sich nach einiger Zeit eine gelblichweifse krystallinische Substanz ab, deren Bildung fortdauert, bis sich die Farbe der Lösung durch die theilweise Zersetzung des Cyans verändert. Es ist rathsam, den Vorgang bei diesem Punkte zu unterbrechen.

Diese Substanz ist in kaltem Wasser schwach löslich, leichter in siedendem, aus welchem sie ohne Schwierigkeit wieder krystallisirt erhalten wird. Sie erscheint dann als eine Masse von sehr kleinen farblosen Krystallen, welche sich unter dem Mikroscop als häufig in sternförmige Gruppen geordnete sechsseitige Tafeln erkennen lassen. Es ist indessen schwer, sie ohne einen Stich in's Gelbe darzustellen, weil ihnen selbst nach dreimaligem Umkrystallisiren noch Spuren des zersetzten Cyans hartnäckig anhängen. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich diese Substanz von selbst und glimmt fort wie Zunder, so dafs als einziger Rückstand ein leichter Platinschwamm übrig bleibt. In einer trocknen Probirröhre erhitzt entwickelt sie Ammoniak, aber die Gegenwart von Cyan konnte durch die gewöhnliche Reaction mit Kali, Eisenoxydoxydul und Salzsäure nicht dargethan werden.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,3465 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz hinterliefsen nach dem Glühen 0,2410 Grm. Platin.

II. 0,4005 Grm. Substanz hinterliefsen 0,2780 Grm. Platin.

III. 0,4588 Grm. Substanz gaben, mit Natronkalk verbrannt, 1,4700 Grm. Platinsalmiak, also 0,0922 Grm. Stickstoff.

IV. 0,3957 Grm. Substanz gaben 1,2775 Grm. Platinsalmiak oder 0,0801 Grm. Stickstoff.

Dieses giebt in 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.
Platin	69,55	69,41	„	„
Stickstoff	—	—	20,09	20,24 ,

entsprechend der Formel Pt NH_3 Cy.

		berechnet		gefunden im Mittel
1 Aeq.	Platin	98,68	69,64	69,48
2 „	Stickstoff	28,00	19,78	20,16
3 „	Wasserstoff	3,00	2,12	—
2 „	Kohlenstoff	12,00	8,46	—
		141,68	100,00.	

Diese Analysen zeigen, dafs die Einwirkung des Cyans auf Diplatosamin sehr verschieden von der auf Anilin, Toluidin u. a. ist (welche Körper sich bekanntlich direct mit dem Gase verbinden), indem in unserem Falle dieselbe Verbindung entsteht, welche Reiset durch Sättigen der Base mit Cyanwasserstoffsäure erhielt und welche er als das Cyanid seiner zweiten Reihe betrachtete, nämlich als cyanwasserstoffsaures Platosamin oder als das Cyanid des Platosammoniums.

$$\left.\begin{matrix}H_2\\Pt\end{matrix}\right\} N . H Cy, \text{ oder } \left.\begin{matrix}H_3\\Pt\end{matrix}\right\} N . Cy.$$

Bei einer sorgfältigen Vergleichung der durch die Behandlung mit Cyan erhaltenen Substanz mit der nach Reiset's Methode dargestellten fand ich, dafs sie in jeder Beziehung identisch sind.

Eine sehr gute Methode, die Verbindung in reichlicher Menge darzustellen, besteht darin, dafs man einer Lösung von Diplatosammoniumchlorid (dem directen Producte der Einwirkung von Ammoniak im Ueberschufs auf Platinchlorür) Cyankalium zusetzt. Bei diesem Processe vermeidet man die mühsame Isolirung der Base; man hat den entstehenden Niederschlag nur zur Entfernung des Chlorkaliums zwei- bis dreimal umzukrystallisiren.

Man sieht leicht, wie die Bildung des Cyanids bei der Behandlung von Diplatosamin mit Cyan vor sich geht. Die Mutter-

lauge der Krystalle enthielt eine beträchtliche Menge kohlensauren Ammoniaks und aufserdem noch kohlensaures Diplatosamin, welches letztere durch Umwandlung in die schwefelsaure Verbindung und nachherige Analyse nachgewiesen wurde. Die erste Wirkung besteht offenbar in Zersetzung von Wasser, dessen Elemente mit dem Cyan Blausäure und Cyansäure bilden. Die erstere bildet nun das Cyanid, Ammoniak und Wasser,

$$Pt\,H_6\,N_2\,O\,.\,HO + H\,Cy = Pt\,H_3\,N\,.\,Cy + N\,H_3 + 2\,HO$$

und mit Hülfe der letzteren entsteht vorübergehend cyansaures Diplatosamin, welches durch Aufnahme der Elemente des Wassers sogleich in das kohlensaure Salz und in kohlensaures Ammoniak zerfällt.

$$Pt\,H_6\,N_2\,O,\,Cy\,O + 4\,HO = Pt\,H_6\,N_2\,O,\,CO_2 + NH_4\,O,\,CO_2.$$

Da das allgemeine Verhalten des Salzes $Pt\,H_3\,N\,Cy$ einige Anomalien darzubieten schien und sich in mancher Beziehung von dem eines gewöhnlichen Cyanids unterschied (die Gegenwart von Cyan liefs sich mit den gewöhnlichen Reactionen nicht nachweisen), so studirte ich sein Verhalten gegen verschiedene Reagentien, um wo möglich neue Anhaltspunkte zur Feststellung seiner Constitution zu erhalten. In Kali ist es ohne Zersetzung löslich, und gleicht also in dieser Beziehung dem Cyansilber. Auch in Salzsäure löst es sich ohne Veränderung, obgleich die aus dieser Lösung sich ausscheidenden Krystalle ein etwas verschiedenes Aussehen und eine gelbe Farbe annehmen *). Aus

*) Die aus Kali (I.) und Salzsäure (II.) krystallisirten Substanzen erwiesen sich bei der Analyse als identisch.

I. 0,4065 Grm. Substanz gaben 0,2830 Grm. Platin.
II. 0,4685 „ „ „ 0,3250 „ „

also in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.	Mittel
Platin	69,64	69,61	69,37	69,49.

verdünnter Schwefelsäure krystallisirt es ebenfalls ohne Zersetzung. Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es zersetzt, allein die Producte dieser Zersetzungen sind nicht weiter untersucht worden.

Die Reaction des Cyanids mit salpetersaurem Silberoxyd ist sehr merkwürdig und scheint die wahre Natur dieser Substanz in ein helles Licht zu setzen.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung der Cyanverbindung salpetersaures Silberoxyd, so entsteht sogleich ein reichlicher weifser dicker Niederschlag, der dem Cyansilber im Ansehen gleicht und sich wie dieses in Ammoniak löst. Beim Verdampfen der von dem Niederschlag abfiltrirten Lösung in gelinder Wärme zeigten sich eine Menge schöner Krystalle, welche beim weiteren Verdampfen zur Trockne ihre Durchsichtigkeit verloren. Beim Erhöhen der Temperatur entzündeten sie sich plötzlich und hinterliefsen einen Rückstand von reinem Platin. In der Voraussetzung, diese Substanz sey das Platosammoniumcyanid, schien es mir wahrscheinlich, dafs die Nadeln salpetersaures Platosamin seyen, und ihre Bildung würde durch die folgende Gleichung ausgedrückt worden seyn :

$$Pt\,H_3\,N\,.\,Cy + Ag\,NO_6 = Pt\,H_3\,N\,.\,NO_6 + Ag\,Cy.$$

Um diese Ansicht zu bestätigen, nahm ich die Analyse vor und fand :

I. 0,5030 Grm. des Salzes gaben 0,2525 Grm. Platin.

II. 0,3930 Grm. gaben 0,1960 Grm. Platin.

Diese Zahlen, weit entfernt, mit der Formel des salpetersauren Platosamins übereinzustimmen, schliefsen sich im Gegentheil genau an die theoretischen Zahlen für die salpetersaure Verbindung von Reiset's erster Basis an, wie man aus folgender Vergleichung sehen kann :

	berechnet		gefunden	
	$Pt\,H_3\,N,\,NO_6$	$Pt\,H_6\,N_2,\,NO_6$	I.	II.
Platin	55,53	50,68	50,19	49,87.

Da die Bestimmung des Stickstoffs in dem salpetersauren Salze mit einiger Schwierigkeit verknüpft war, so wurde zur Controle und Bestätigung eine Lösung des Cyanids mit schwefelsaurem Silberoxyd gefällt, das Filtrat verdampft und das Platin in dem so erhaltenen schwefelsauren Salze bestimmt :

0,4080 Grm. Substanz gaben 0,2215 Grm. Platin.

Dieses Resultat bestätigte den aus der vorigen Analyse abgeleiteten Schlufs vollkommen, nämlich dafs durch die Einwirkung des salpetersauren Silberoxyds auf die zu untersuchende Cyanverbindung nicht ein Platosamin-, sondern ein Diplatosaminsalz gebildet werde. Das Salz enthält in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
Platin	54,61	54,22.

Die bei der Untersuchung der löslichen Verbindung, welche durch die Einwirkung des Silbersalzes auf das Cyanid entsteht, erhaltenen unerwarteten Resultate bewogen mich, den weifsen Niederschlag, den ich seither als Cyansilber betrachtet hatte, näher zu untersuchen. Ich fand sogleich, dafs dieser Niederschlag keineswegs Cyansilber sey, sondern dafs er Platin enthalte.

Die quantitative Analyse dieser weifsen Verbindung bot übrigens einige Schwierigkeit wegen der aufserordentlichen Kraft, mit welcher das Cyan die mit ihm verbundenen Metalle festhält. Es wurden weder beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Kali, noch beim Glühen mit Natronkalk, noch durch die vereinigte Wirkung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali gleichbleibende Resultate erhalten. Die Analyse liefs sich indessen ohne Schwierigkeit ausführen, wenn man das zu untersuchende Salz in starkem Ammoniak löste und sogleich mit Schwefelammonium fällte. Hierbei schlägt sich reines Schwefelsilber nieder und alles Platin bleibt in Lösung. Diese Lösung hinterliefs beim Verdampfen schöne irisirende Krystalle, und diese nach dem Glühen reines metallisches Platin. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,6019 Grm. Substanz gaben 0,2884 Grm. Schwefelsilber, entsprechend 0,2511 Grm. metallischem Silber und 0,2305 Grm. Platin.

II. 0,4555 *) Grm. Substanz gaben 0,1745 Grm. Platin.

Diefs giebt in 100 Theilen :

	I.	II.
Platin	38,29	38,30
Silber	41,71	—

und es ist hiermit der Beweis geliefert, dafs der weifse Niederschlag nichts anderes als Silberplatincyanid ist, entsprechend der Formel Ag Pt Cy_2 :

		berechnet		gefunden im Mittel
2 Aeq. Cyan	. . . . .	52,00	20,15	—
1 „ Platin	. . . . .	98,68	38,10	38,29
1 „ Silber	. . . . .	108,00	41,75	41,71
1 „ Silberplatincyanid		258,68	100,00.	

Die Reactionen dieses Salzes entsprachen vollkommen denen des auf die gewöhnliche Methode dargestellten Silberplatincyanids.

Bei der Beschreibung der Analyse dieser Substanz erwähnte ich, dafs bei Behandlung ihrer ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoffsäure irisirende Nadeln erhalten werden. Diese Nadeln bestehen aus dem entsprechenden Ammoniumplatincyanid. Ein ähnliches Resultat ergab sich bei der Behandlung des Silbersalzes mit Kali, womit beim Kochen ein schwerer, schwarzer Niederschlag entstand, der alles Silber enthielt, während aus der farblosen Lösung lange Nadeln erhalten wurden, die im reflectirten Lichte purpurroth und im durchfallenden gelb waren. Diese Krystalle nehmen beim Erhitzen eine tief gelbe Farbe an und hinterlassen beim Schmelzen eine Masse aus Kohle und Platin. Die wässerige Lösung dieser Verbindung giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zuerst einen hellen orangefar-

*) Die Silberbestimmung ging verloren.

benen Niederschlag, welcher bei Zusatz von mehr Quecksilbersalz sich schnell verändert und kobaltblau wird. Ich brauche kaum anzuführen, dafs dieses Verhalten in jeder Beziehung mit dem des von Gmelin beschriebenen Kaliumplatincyanids übereinstimmt, dessen Identität überdiefs aus der directen Vergleichung der beiden Salze hinreichend hervorging.

Die Bildung des Silberplatincyanids aus der Verbindung, welche der Gegenstand unserer Mittheilung ist, erklärt vollkommen die gleichzeitige Entstehung eines Salzes der Reiset'schen ersten Base. Die Reaction läfst sich durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$2\,Pt\,H_3\,N\,.\,Cy + Ag\,NO_6 = Pt\,H_6\,N_2\,.\,NO_6 + Ag\,Pt\,Cy_2.$$

Um eine quantitative Controle für die Richtigkeit dieser Gleichung zu haben, wurde eine gewogene Portion der Cyanverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt. Das Salz im Niederschlage wurde auf einem gewogenen Filter sorgfältig getrocknet, und die erhaltene Menge mit dem theoretischen Betrage verglichen :

I. 0,2398 Grm. des Salzes gaben 0,2175 Silberplatincyanid.
II. 0,5935 Grm. (andere Darstellung) gaben 0,5425 Silberplatincyanid.

Die berechnete und gefundene Menge betragen in 100 Thln.:



berechnet	gefunden I.	gefunden II.
91,29	90,70	91,40.

Die Resultate der Untersuchung der krystallinischen Verbindung, welche bei der Einwirkung der Blausäure oder des Cyans auf das Diplatosammoniumoxyd entsteht, erlauben uns, die Constitution dieses Körpers aus einem von dem bisherigen verschiedenen Gesichtspunkte zu betrachten.

Wenn wir mit Reiset diese Verbindung als das Cyanid des Platosammoniums ansehen, so müssen wir zugeben, dafs

diese Substanz einem merkwürdigen Spiel von Verwandtschaften ihren Ursprung verdankt, insofern nämlich durch die Wirkung der Blausäure auf das Diplatosammoniumoxyd das Cyanid des Platosammoniums entsteht, während auf der andern Seite eine metallische Lösung diese Verbindung in ein Salz der ursprünglichen Base zurückverwandelt. Es würde viel einfacher seyn, den fraglichen Körper als ein Salz der Base zu betrachten, aus welcher er entstanden ist, nämlich als Diplatosammoniumplatincyanid, welches mit dem Cyanid des Platosammoniums isomer ist:

$$2\ Pt\ H_3\ N\ .\ Cy = Pt\ H_6\ N_2\ .\ Pt\ Cy_2.$$

Diese Formel erklärt die Bildung unserer Verbindung bei der Behandlung des Diplatosammoniumoxyds mit Blausäure eben so gut:

$$2\ Pt\ H_6\ N_2\ O + 4\ H\ Cy = Pt\ H_6\ N_2\ .\ Pt\ Cy_2 + 2\ NH_4\ Cy + 2\ HO$$

allein die Interpretation ihres Verhaltens gegen Silbersalze wird bedeutend einfacher, da der ganze Procefs auf einen Fall von doppelter Zersetzung reducirt wird:

$$\underbrace{Pt\ H_6\ N_2\ .\ Pt\ Cy_2}_{\text{Diplatosammonium-platincyanid}} + \underbrace{Ag\ NO_6}_{\text{Salpetersaures Silberoxyd}} = \underbrace{Pt\ H_6\ N_2\ .\ NO_6}_{\text{Salpetersaures Diplatosammoniumoxyd}} + \underbrace{Ag\ Pt\ Cy_2}_{\text{Silberplatincyanid}}$$

Zur experimentellen Prüfung dieser Ansicht stellte ich durch Behandlung des Quecksilbersalzes mit Schwefelwasserstoff eine Quantität Platincyanwasserstoffsäure dar. Diese Säure sättigte ich mit Diplatosammoniumoxyd und erhielt sogleich eine farblose krystallinische Verbindung, welche von dem beschriebenen Cyanid weder ihrer Form, noch ihrem Verhalten nach unterschieden werden konnte.

Man erhält dasselbe Salz leichter, wenn man dem Chlorid des Diplatosammoniums Kaliumplatincyanid zusetzt.

Nach dem Umkrystallisiren und Trocknen bei 100° gaben 0,2084 Grm. Substanz geglüht 0,1446 Grm. Platin, was zu der Formel:

$$Pt\ H_6\ N_2,\ Pt\ Cy_2$$

übereinstimmt. Wir haben in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
Platin	69,64	69,34.

Nach Reiset's ausgezeichneter Abhandlung über die Platinbasen scheint es nicht, als wenn er die Darstellung des Platosammoniumcyanids durch directe Operation mit einem Salze der entsprechenden Base versucht hätte, indem er ohne Zweifel annahm, die Substanz würde sich als identisch mit der vorher von ihm beschriebenen herausstellen.

Als letzte Aufgabe erschien es wünschenswerth, die Darstellung des wahren Platosammoniumcyanids zu versuchen, da es nicht unwahrscheinlich war, dafs auf diese Art eine in ihrer Zusammensetzung ähnliche, aber ihrer Constitution nach verschiedene Verbindung würde erhalten werden können, die demzufolge auch einige Verschiedenheiten in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften darbieten würde.

Ich digerirte demgemäfs einige Gramme Platosammoniumchlorid mit einem Ueberschufs von Cyansilber; die abgegossene Flüssigkeit gab bei der Concentration schöne, regelmäfsige Nadeln von blafsgelber Farbe. Diese Krystalle waren in Wasser und Ammoniak viel löslicher als das Diplatosammoniumplatincyanid, von welchem sie sich auch in ihrem Verhalten gegen Reagentien wesentlich unterschieden.

0,4695 Grm. Substanz gaben 0,3256 Grm. Platin; diefs macht in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
Platin	69,64	69,35,

entsprechend der Formel $Pt\ H_3\ N,\ Cy$.

Es ist hierdurch erwiesen, dafs es zwei Substanzen von derselben Zusammensetzung giebt, von denen sich die eine, nach der Art ihrer Bildung und nach ihrem Verhalten gegen Reagentien, als das Salz einer Platinbase mit einer Platinsäure

(Diplatosammoniumplatincyanid), und die andere, soweit wir es nach der Methode ihrer Darstellung beurtheilen können, als das wahre Platosammoniumplatincyanid herausstellt. Die letztere Substanz scheint eine genauere Beachtung zu verdienen, als ich ihr bis jetzt widmen konnte, allein ich hoffe später im Stande zu seyn, ausführlichere Mittheilungen darüber machen zu können.

Ueber das Vorkommen von Vanadin in den Permschen Hüttenproducten, und die Darstellung reiner Vanadinsäure *);

von *J. Fritzsche.*

(Gelesen am 20. December 1850 vor der Academie zu St. Petersburg.)

Bereits in den Jahren 1839 und 1842 sind im Journale des Bergwesens Mittheilungen gemacht, aus welchen hervorgeht, daſs die Permschen Hüttenproducte namhafte Mengen von Vanadin enthalten. Es scheinen jedoch die Abhandlungen, obgleich von ihnen in dem von der russischen Regierung herausgegebenen *Annuaire du journal des mines de Russie* französische Uebersetzungen erschienen, den Chemikern gänzlich unbekannt geblieben zu seyn, da sogar Gmelin in der neuen Ausgabe seines sonst so überaus vollständigen Handbuches nichts von diesem Vorkommen des Vanadins erwähnt, und ich will daher in kurzen Worten das Hiehergehörige daraus anführen.

Im Jahre 1839 zeigte Schubin in einer kurzen Notiz nur die Auffindung von Vanadin in den Permschen Erzen und Hütten-

*) Bulletin de la classe physico-mathématique de l'academie de St. Pétersbourg, IX, 196.

producten an, und erwähnt beiläufig aus einer Erzprobe bis 4 pC. Vanadinsäure erhalten zu haben. Im Jahre 1842 dagegen theilt derselbe in einer gröfseren Abhandlung über die Kupferproduction der Permschen Hütten quantitative Analysen des dortigen Kupfersandsteins und der Hüttenproducte mit. In einem Kupfersandsteine, in welchem mit Hilfe eines 60mal vergröfsernden Mikroscopes auch vanadinsaures Kupfer als Gemengtheil erkannt wurde, fand man bei der Analyse 0,53 pC. Vanadinsäure; in einem andern Kupfersandsteine wurde gar kein Vanadin aufgefunden. Das bei der Schmelzung der Permschen Erze erhaltene kupferige Roheisen, welches Schubin als so hart beschreibt, dafs sowohl Instrumente aus Gufsstahl als auch aus demselben Roheisen bei Versuchen, daraus einen Cylinder zu drehen, sogleich unbrauchbar wurden, und dafs nur spitze Bruchstücke der letzteren eine kurze Zeit lang dazu brauchbar waren, fand er folgendermafsen zusammengesetzt :

Kohlenstoff	3,03
Vanadin	1,99
Kiesel	2,51
Kupfer	12,64
Eisen	75,97
Aluminium	0,89
Magnium	0,78
Calcium	0,95
	98,76.

Das mit dem kupferigen Roheisen gleichzeitig erhaltene Schwarzkupfer fand Schubin zusammengesetzt aus :

Kohlenstoff	0,94
Vanadin	1,21
Kupfer	90,52
Eisen	6,17
	98,84.

In zwei verschieden zusammengesetzten Schlacken fand er einen Gehalt von 1,57 und 1,30 pC. Vanadinsäure, und in verschiedenen anderen Producten ergab sich ebenfalls ein, obwohl bedeutend geringerer Gehalt an Vanadin.

Durch diese Untersuchungen war also in den Permschen Hüttenproducten eine reiche Quelle von Vanadin entdeckt worden, und diefs veranlafste mich, mir durch die Akademie der Wissenschaften vom Bergdepartement eine gröfsere Quantität des obenerwähnten kupferigen Roheisens zu erbitten, welches mir das zweckmäfsigste Material zur Darstellung von Vanadinpräparaten zu seyn schien. In Folge dieser Bitte erhielt ich drei Pud eines solchen Roheisens, mit der Bemerkung jedoch, dafs der Vanadingehalt desselben jetzt im Allgemeinen bedeutend geringer sey als der von Schubin gefundene; dieses habe ich nun zu Vanadinpräparaten verarbeitet, und will jetzt die zur Publication reifen Resultate meiner Arbeit mittheilen, mir vorbehaltend, später noch einmal weitläufiger auf die Vanadinsalz zurückzukommen.

Das Roheisen wurde mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, wobei sich die Stücke desselben unter Auflösung des Eisens allmählig mit einem körnigen Ueberzuge bekleideten, auf welchen die Schwefelsäure keine weitere Einwirkung ausübte, und welcher sich, besonders wenn er eine gewisse Dicke erreicht hatte, entweder von dem Roheisen selbst ablöste, oder doch sich leicht davon trennen liefs. Diese Rinden, welche nicht das Ansehen eines von der Säure zurückgelassenen Skelettes hatten, sondern mehr in Folge einer Reduction von bereits in Auflösung übergegangenen Substanzen entstanden zu seyn schienen, erwiesen sich bei der Untersuchung als sehr vanadinreich, während die Auflösung keinenfalls so viel Vanadin enthielt, dafs es lohnend gewesen wäre, sie noch weiter darauf zu bearbeiten. Die letztere wurde daher nicht weiter beachtet, und ebensowenig wurde das nach der vollendeten Auflösung des Eisens in bedeu-

tender Menge zurückbleibende, dem Roheisen mechanisch eingemengt gewesene metallische Kupfer einer weiteren Bearbeitung unterworfen.

Die körnigen Rinden, welche ihres geringen Zusammenhanges wegen beim Trocknen gröfstentheils zu einem groben Pulver zerfallen waren, wurden zur Ausziehung des Vanadins mit Salpeter behandelt. Ich verfuhr dabei so, dafs ich sie mit ihrem gleichen Gewichte von Salpeterkrystallen gemengt in einem eisernen Löffel erhitzte; dabei stellte sich mit dem Anfange des Schmelzens des Salpeters eine lebhafte Einwirkung ein, es entstand ein starkes, durch Entwickelung rother Dämpfe hervorgebrachtes Aufblähen der Masse, und die Erhitzung war dabei so stark, dafs alles in heftiges Glühen gerieth, welches eine weitere Erhitzung zur Vollendung der Einwirkung kaum nöthig machte. Die auf diese Weise erhaltene, halb geschmolzene Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgezogen und aus der filtrirten Lösung das Vanadin durch Salmiak als vanadinsaures Ammoniak gefällt. Das im Wasser ungelöst gebliebene gab bei einer zweiten Behandlung mit Salpeter, wobei die Erscheinungen begreiflicherweise ganz anders waren, nur noch einen geringen Rückhalt an Vanadin zu erkennen, die ersten Schmelzungen aber lieferten eine reiche Ausbeute, und ich erhielt mehr als ein Pfund rohes vanadinsaures Ammoniak.

Das so erhaltene vanadinsaure Ammoniak ist jedoch keineswegs rein, sondern namentlich mit Kieselerde verunreinigt, welche mit in die daraus zu bereitende Vanadinsäure übergeht, und aus dieser, wie Berzelius angiebt, nur durch Fluorwasserstoffsäure vollständig entfernt werden kann. Da jedoch das Arbeiten mit Fluorwasserstoff immer höchst unangenehm ist, so habe ich mich bemüht, eine andere Methode zur Darstellung reiner Vanadinsäure aufzufinden, um so mehr, da ich auch die Darstellung der Säure aus reinem Ammoniaksalze durch Rösten und Glühen sehr schwierig fand, wenn ich einigermafsen erhebliche

Quantitäten in Arbeit nahm. Immer wurde dabei ein Theil der Säure reducirt und beim Erkalten der geschmolzenen Säure bildeten sich zwar zuerst schöne strahlige Krystalle von Vanadinsäure, allein sie wurden stets von einem anderen, erst später fest werdenden krystallinischen Producte verunreinigt und umlagert, von welchem ich sie durch mechanische Mittel nicht zu trennen vermochte.

Reine Vanadinsäure erhielt ich auf folgende Weise. Ich stellte mir zuerst krystallisirtes zweifach-vanadinsaures Salz dar, gleichviel ob mit Kali, Natron oder Ammoniak als Basis, und versetzte die heiſse, ziemlich concentrirte wässerige Auflösung desselben allmählig mit Salpetersäure; dabei schied sich ein braunrother, voluminöser, flockiger Niederschlag ab, und die Flüssigkeit hielt nach hinreichend fortgesetzter Erhitzung mit überschüssig zugesetzter Säure nur noch wenig Vanadinsäure aufgelöst zurück, welche ihr eine hellgelbe Farbe ertheilte und sich beim Abdampfen wenigstens theilweise ebenfalls als jener braunrothe amorphe Körper abschied. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und bei der gewöhnlichen Temperatur getrocknet; er stellte nun ein leichtes, braunrothes Pulver dar, welches in sein zwanzigfaches Gewicht Schwefelsäurehydrat eingetragen und damit erhitzt wurde. Dabei bildete sich zuerst eine vollkommen klare Auflösung von tiefgelber Farbe, allein bei fortgesetztem Erhitzen begann bald die Ausscheidung eines krystallinischen Productes einer Verbindung von Vanadinsäure mit Schwefelsäure, dessen Menge sich zusehends vermehrte, so daſs bald die ganze Masse breiartig wurde. Ich lieſs nun erkalten, trennte die Krystalle von der Flüssigkeit zuerst durch Abgieſsen, dann aber durch Sammeln auf einem in eine feine Spitze ausgezogenen Trichter, auf welchem ich sie nach dem Ablaufen der Mutterlauge mit Schwefelsäurehydrat auswusch, bis dieses ungefärbt abfloſs, und brachte sie dann auf einen porösen Stein unter eine Glocke, wo ich sie über Schwe-

felsäure so lange stehen liefs, bis die den Krystallen anhängende Schwefelsäure so vollständig als möglich von dem Steine eingesogen worden war. Das ziemlich trockne Krystallmehl wurde hierauf in einer Platinschale zuerst zur Verjagung der Schwefelsäure und dann bis zum Schmelzen der Vanadinsäure erhitzt, welche beim Erkalten zu einer schön krystallinischen, von fremden Beimengungen reinen Masse erstarrte.

Auf diese Weise habe ich mehr als 70 Gramm reiner Vanadinsäure dargestellt, in der Hoffnung, die von Berzelius ausgesprochene Vermuthung bestätigt zu finden, dafs es beim Erstarren gröfserer Mengen geschmolzener Säure gelingen werde, dieselbe in bestimmbaren Krystallen zu erhalten. Sie wurde in der Muffel in einer Platinschale geschmolzen, und erst nach dem Erkalten der Muffel herausgenommen, allein Herr v. Kokscharow, welcher die Güte hatte, die krystallographische Bestimmung versuchen zu wollen, konnte keine mefsbaren Krystalle auffinden. Die einzelnen Individuen waren zu sehr mit einander verwachsen und fast nur blattartig ausgebreitet, so dafs keine Messung möglich war. Vielleicht dafs es mir später, wenn, wie ich hoffe, mir noch gröfsere Mengen zu Gebote stehen werden, günstigere Resultate zu erhalten gelingt.

Bei der hier beschriebenen Bereitung der Vanadinsäure ist jedoch mancherlei zu beobachten, um eines guten Resultates gewifs zu seyn. Schon bei der Bereitung des braunen, zur Auflösung in Schwefelsäure bestimmten pulverförmigen Körpers erhält man verschiedene Resultate, je nachdem man concentrirtere oder verdünntere Lösungen zu seiner Darstellung anwendet, indem man in letzteren oft gar keinen Niederschlag hervorbringen kann, je nachdem man die Säure der kalten oder der heifsen Flüssigkeit zusetzt, und je nachdem man einen gröfseren oder geringeren Ueberschufs der Säure verwendet : Erscheinungen, welche noch ein fortgesetztes Studium zu ihrer Erklärung verlangen. Ferner darf man den rothbraunen Niederschlag,

so lange er feucht ist, nicht in der Wärme trocknen, weil er dann leicht seine pulverförmige Beschaffenheit verliert, und zu festen Stücken mit muscheligem Bruch gleichsam zusammensintert, welche mir oft das eigenthümliche Verhalten zeigten, dafs sie unter Umherschleuderung der Bruchstücke von selbst zersprangen. Zur Auflösung in Schwefelsäure sind diese Stücke defshalb sehr wenig geeignet, weil sie sich bald mit einem Ueberzuge der krystallinischen Verbindung bekleiden, welcher der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure auf sie ein Ziel setzt; aus demselben Grunde mufs man beim Eintragen des pulverförmigen Körpers in die Schwefelsäure ein Zusammenbacken sorgfältig vermeiden. Die Auflösung des braunen Körpers in der Schwefelsäure mufs möglichst rasch ausgeführt werden, sie geht bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur schnell von Statten, die Auflösung darf jedoch nicht längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten werden, weil sich sonst die schwefelsaure Verbindung in so feinen Krystallen ausscheidet, dafs eine Trennung derselben von der Mutterlauge auf die oben beschriebene Weise unmöglich wird. Man mufs vielmehr die schwefelsaure Lösung unter einem gut ziehenden Schornsteine schnell weiter erhitzen, wobei unter starkem Verdampfen von Schwefelsäure die Ausscheidung der Verbindung als sandartiges, aus gutausgebildeten mikroscopischen Prismen bestehendes Pulver allmälig erfolgt. Die so dargestellte schwefelsaure Vanadinsäure stellt ein hell orangegelbes Pulver dar, welches sich, vor Feuchtigkeit geschützt, beliebig lange unverändert aufbewahren läfst. Bei Versuchen, seine Zusammensetzung auszumitteln, habe ich, trotz vielfach wiederholter Analysen, keine befriedigenden und entscheidenden Resultate hinsichtlich der Frage erhalten, ob die Schwefelsäure darin als Hydrat, oder im wasserfreien Zustande enthalten ist. Darin stimmen alle Analysen überein, dafs die Verbindung auf ein Atom Vanadinsäure zwei Atome Schwefelsäure enthält; bei der doppelten Schwierigkeit aber, die pulver-

förmige Doppelsäure von überschüssiger anhängender Schwefelsäure zu trennen und vor dem Anziehen von Feuchtigkeit während des Wägens zu schützen, läfst sich kaum hoffen, die obige Frage jemals entscheidend gelöst zu sehen. Folgendes sind die Zahlen, welche ich bei meinen Analysen erhielt :

	Angewendete Verbindung	Geschmolzene Vanadinsäure	Procentischer Gehalt an Vanadinsäure
I.	22,960 Grm.	10,710 Grm.	46,65
II.	8,520 „	4,140 „	48,59
III.	8,978 „	4,144 „	46,16
IV.	9,752 „	4,777 „	48,98
V.	11,462 „	5,689 „	49,63
VI.	9,300 „	4,560 „	49,03.

	Angewendete Verbindung	Erhaltener schwefelsaurer Baryt	Entsprechende Menge wasserfreier Schwefelsäure	Procentischer Gehalt an letzterer
I.	1,000 Grm.	1,470 Grm.	0,505 Grm.	50,50
II.	0,950 „	1,350 „	0,464 „	48,84
III.	2,691 „	3,683 „	1,266 „	47,05.

Aus diesen Zahlen, welche grofsentheils aus Präparaten von verschiedenen Darstellungen erhalten sind, ersieht man hinreichend, dafs die Schwankungen viel zu grofs sind, um aus ihnen einen Schlufs ziehen zu können. Ob diese Schwankungen vielleicht theilweise in einer Einmengung der Verbindung von einem Atom Vanadinsäure mit drei Atomen Schwefelsäure, deren Existenz Berzelius neben der mit zwei Atomen angiebt, ihren Grund haben, mufs ich dahingestellt seyn lassen. Berzelius giebt für die beiden von ihm dargestellten Verbindungen die Formeln

$$\ddot{V}\,\dddot{S}^2 \text{ und } \ddot{V}\,\dddot{S}^3,$$

wornach man annehmen kann, er habe sie als wasserfrei betrachtet; leider aber vermissen wir, wenigstens in der Uebersetzung seiner Abhandlung in Poggendorff's Annalen (Bd. 22, S. 1), alle Angaben über die Untersuchungen, aus welchen jene Formeln abgeleitet sind. Dafs in der von mir beschriebenen

Verbindung nicht beide Atome der Schwefelsäure als Hydrat enthalten sind, dafür sprechen die Erscheinungen bei der Austreibung der Schwefelsäure in Destillationsgefäfsen. Es wird dabei zwar ein flüssiges Product erhalten, allein es stöfst dasselbe die der wasserfreien Schwefelsäure eigenthümlichen weifsen Dämpfe in grofser Menge aus, und bei der Erkältung unter 0° gesteht es zu einer krystallinischen Masse. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dafs die in Rede stehende Verbindung aus gleichen Atomen Vanadinsäure, wasserfreier Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat bestehe, und wir könnten daraus die Formel

$\dddot{V}\,\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ construiren.

Bei der Darstellung der Vanadinsäure auf die hier angegebene Weise erhält man jedoch bei weitem nicht die ganze Menge der in dem angewendeten rothbraunen Körper enthaltenen Säure als schwefelsaure Verbindung, sondern ein sehr beträchtlicher Theil derselben bleibt in der schwefelsauren Mutterlauge aufgelöst zurück. Bei einem mit gewogenen Mengen angestellten Versuche erhielt ich 65,76 pC. geschmolzener Vanadinsäure, und es waren also 34,24 pC. in der Schwefelsäure gelöst geblieben. Aus dieser Lösung erhielt ich, nachdem sie mit etwas Wasser versetzt worden war, beim Abdampfen bis zur Verflüchtigung einer namhaften Menge der Schwefelsäure ein pulverförmiges krystallinisches Product, welches sich unter dem Mikroscope als ein Gemenge von zwei verschieden krystallisirten Verbindungen ergab. Die eine derselben hatte die prismatische Form und das Ansehen der oben beschriebenen Verbindung, während die andere tafelförmige, sehr viel dunkler gelbgefärbte Krystalle bildete, unter denen ich viele als rechtwinklige Vierecke mit abgestumpften Ecken erkannte. Bei einer mit diesem Gemenge angestellten Analyse ergab sich ein geringerer Gehalt an Vanadinsäure, so dafs es möglich ist, dafs die tafelförmige Verbindung drei Atome Schwefelsäure auf ein Atom Vanadinsäure enthalte.

Den gröfsten Theil der in der schwefelsauren Mutterlauge gelöst gebliebenen Vanadinsäure kann man auch als anderweitige Verbindungen ausscheiden, wenn man die mit Wasser verdünnte Säure mit Weingeist versetzt und dann abdampft. Hat man nur so viel Weingeist zugesetzt, als eben zur Reduction der Vanadinsäure zu Vanadinoxyd nöthig war, so setzt sich ein aus hellblauen, mikroscopischen, vierseitigen Tafeln bestehender pulverförmiger Körper ab, welcher wahrscheinlich schwefelsaures Vanadinoxyd ist; hat man dagegen mehr Weingeist zugesetzt, so findet, wenn die Säure sich ihrem höchsten Concentrationsgrade nähert, unter bedeutendem Schäumen und Bildung ätherischer Producte die Ausscheidung eines anderen, ebenfalls krystallinischen Körpers statt. Alle diese Erscheinungen beabsichtige ich weiter zu verfolgen und später weitere Mittheilungen darüber zu machen.

Ich habe nun noch einige Worte über die Zusammensetzung des rothbraunen pulverförmigen Körpers zu sagen, welcher nichts anderes als ein Hydrat der Vanadinsäure zu seyn scheint. Zwar sagt Berzelius in seiner so überaus werthvollen Abhandlung über das Vanadin, dafs man die Vanadinsäure auf nassem Wege niemals rein erhalten könne, weil, wenn man sie abzuscheiden versuche, entweder ihr basisches Salz mit einer stärkeren Säure, oder ein aus der vorhandenen Basis mit einem grofsen Ueberschusse von Vanadinsäure gebildetes Salz erhalten werde, allein ein solches Verhalten scheint wenigstens dann nicht stattzufinden, wenn man eine concentrirte Auflösung eines vanadinsauren Alkalis kochend mit überschüssiger Säure behandelt, wenigstens konnte ich in dem so erhaltenen braunrothen Producte nach gehörigem Aussüfsen weder einen Säuregehalt, noch einen Alkaligehalt nachweisen. Das während des Trocknens vor Anziehung ammoniakalischer Dämpfe geschützte Präparat gab bei vorsichtigem Schmelzen eine schön krystallisirte Vanadinsäure und

eine Bestimmung des dabei entweichenden Wassers bestätigte die von mir ausgesprochene Ansicht.

0,918 Grm. eines lufttrockenen, auf die angeführte Weise dargestellten braunrothen pulverförmigen Präparates wurden, um sie von hygroscopischem Wasser zu befreien, mehrere Tage lang über Schwefelsäure stehen gelassen und hatten dabei 0,072 Grm. verloren, ein Beweis, wie stark hygroscopisch die Substanz ist. Die rückständigen 0,846 Grm. wurden nun vorsichtig geschmolzen und lieferten dabei 0,772 Grm. schön krystallisirter Vanadinsäure, in welcher ich keine fremdartigen mechanischen Beimengungen erkennen konnte, und welche ich defshalb als rein betrachten zu können glaube. Es waren dabei 0,074 Grm. Wasser entwichen, welche 8,75 pC. entsprechen, und 91,25 pC. Vanadinsäure waren zurückgeblieben. Nach der Formel $\dot{H}\ddot{V}$ werden aber 91,14 pC. Vanadinsäure, und 8,86 pC. Wasser verlangt, und die Uebereinstimmung ist daher so grofs, als man sie nur erwarten kann. Dafs auch die Menge des beim Trocknen über Schwefelsäure verlorenen Wassers fast genau ein Atom beträgt, möchte wohl nur zufällig seyn. Ob dieses Hydrat bei vorsichtiger Behandlung sich auch ohne Beihilfe von Schwefelsäure zur Darstellung gröfserer Mengen Vanadinsäure eignet, werde ich auszumitteln mich bemühen.

Analyse der anorganischen Bestandtheile in Cacaobohnen, süfsen Mandeln und Reis;

von *F. Zedeler.*

I. Cacaobohnen.

Die von den Schalen befreiten Cacaobohnen (Guajaquil) wurden bei schwacher Rothglühhitze auf einer Porcellanschale

in der Muffel eingeäschert. — Sie gaben nach einer fünfstündigen Einäscherung eine ganz weifse und kohlenfreie Asche.

Die Asche reagirte ziemlich stark alkalisch und enthielt folgende Bestandtheile : Kalk, Magnesia, fixe Alkalien, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Eisenoxyd, Kieselsäure und einen in Salzsäure unlöslichen Rückstand von Sand. Für die quantitative Bestimmung der Bestandtheile wurde die Asche nach Mischung und gelindem Glühen in einem Platintiegel in drei Portionen getheilt, und zwar wurden in der ersten bestimmt : Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Sand; in der zweiten : Schwefelsäure und Chlor; in der dritten : die Alkalien.

a. *Bestimmung von Kieselsäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Sand.*

Eine gewogene Quantität Asche wurde in Salzsäure gelöst und nachher im Wasserbade zur völligen Trockne eingedampft. Der mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtete und dann mit Wasser behandelte Rückstand wurde auf ein getrocknetes und gewogenes Filter gebracht. Nach Auswaschen und völligem Trocknen bei 110° wurde das Filter mit dem zurückgebliebenen Sand und der Kieselsäure gewogen, alsdann verbrannt, die Kieselsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron aufgelöst und ihr Gewicht durch den Verlust bestimmt.

Die von der Kieselsäure und dem Sand abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt und nachher mit einem Ueberschufs von Essigsäure versetzt. Das unlösliche phosphorsaure Eisenoxyd wurde dann abfiltrirt.

Aus dem Filtrat wurde der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt. Die vom Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak übersättigt, wodurch die ganze Magnesiamenge nebst der ihr entsprechenden Phosphorsäuremenge gefällt wurde. Sie wurde als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Aus dem

Filtrat wurde die noch übrige Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia, unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak, niedergeschlagen.

4,0 Asche enthielten 0,043 Sand und unlösliche Stoffe.

Die im Folgenden angegebenen Mengen Asche sind durch Abzug der darin enthaltenen Menge Sand auf reine Asche reducirt.

3,957 reine Asche gaben 0,007 Kieselsäure, 0,007 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,204 kohlensauren Kalk, 1,77 pyrophosphorsaure Magnesia mit der ganzen Magnesiamenge, und 0,664 pyrophosphorsaure Magnesia mit der übrigen Phosphorsäuremenge.

b. *Bestimmung von Chlor und Schwefelsäure.*

Die Asche wurde in Salpetersäure gelöst. Das Chlor wurde durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. In dem Filtrat wurde die Schwefelsäure nach Entfernung des überschüssigen Silberoxyds durch Salzsäure mit Chlorbarium niedergeschlagen und als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

1,5 reine Asche gaben 0,105 Chlorsilber und 0,067 schwefelsauren Baryt.

c. *Bestimmung der Alkalien.*

Die Asche wurde auch hier in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, wodurch das Eisenoxyd, der Kalk und die Magnesia in Verbindung mit Phosphorsäure gefällt wurden. Das Filtrat, welches einige Zeit hindurch erhitzt wurde, um den gröfsten Theil von freiem Ammoniak wegzutreiben, wurde mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, und so die Schwefelsäure und die überschüssige Phosphorsäure entfernt. Der Ueberschufs von Bleioxyd wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Filtrat lieferte nach dem Eindampfen und Glühen in einem bedeckten

Platintiegel die Alkalien in der Form von Chloralkalimetallen. Das Kali wurde als Kaliumplatinchlorid und die Menge des Natrons durch den Verlust bestimmt.

1,05 reine Asche gaben 0,643 Chloralkalimetalle und 2,022 Kaliumplatinchlorid.

40,0 im Wasserbade getrocknete Bohnen gaben 1,45 Asche = 3,625 pC.

Auf dem angegebenen Wege ergab sich folgendes Resultat:

Kali	37,14
Natron	1,23
Kalk	2,88
Magnesia	15,97
Phosphorsaures Eisenoxyd	0,17
Schwefelsäure	1,53
Chlor	1,67
Phosphorsäure	39,55
Kieselsäure	0,17
	100,31.

II. Süfse Mandeln.

Die Einäscherung der geschälten Mandeln wurde ganz in derselben Weise vorgenommen, wie bei den Cacaobohnen, und ging sehr leicht vor sich. Die Asche war weifs und fast kohlenfrei, sie reagirte alkalisch.

Die Bestandtheile der Asche waren Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, fixe Alkalien, Phosphorsäure und Schwefelsäure, welche, wie in den Cacaobohnen, in drei verschiedenen Aschenportionen bestimmt wurden; nämlich in der einen Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Phosphorsäure; in der zweiten die Alkalien; und in der dritten die Schwefelsäure.

Die Methode der Analyse war ganz dieselbe, wie die bei den Cacaobohnen befolgte.

50,0 im Wasserbade getrocknete Mandeln gaben 2,45 Asche = 4,9 pC.

4,23 reine Asche gaben 0,044 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,665 kohlensauren Kalk, 2,092 pyrophosphorsaure Magnesia für die Magnesiamenge, und 0,755 pyrophosphorsaure Magnesia für die noch übrige Phosphorsäuremenge.

2,265 reine Asche gaben 1,012 Chloralkalimetalle und 3,278 Kaliumplatinchlorid.

1,07 reine Asche gaben 0,014 schwefelsauren Baryt.

Die Zusammensetzung der Asche ist hiernach folgende:

Kali	27,95
Natron	0,23
Kalk	8,81
Magnesia	17,66
Phosphorsaures Eisenoxyd	1,04
Phosphorsäure	43,14
Schwefelsäure	0,37
	99,20.

III. Reis.

Carolina-Reis, durch Sieben von mechanisch eingemengten Verunreinigungen befreit, wurde eingeäschert, wie früher erwähnt. Die Einäscherung ging sehr langsam und schwer vor sich und gab eine Asche, die nicht kohlenfrei zu erhalten war. Die Asche, die geschmolzen war, hatte die Glasur der Porcellanschale ziemlich stark angegriffen und haftete stark an den Wänden.

Die Bestandtheile der Asche waren: Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, fixe Alkalien, Phosphorsäure und Kieselsäure, nebst Sand und Kohle. — Dieselben wurden in zwei Portionen bestimmt, und zwar in der einen die Alkalien; in der anderen die übrigen Bestandtheile.

Die Methode der Analyse war auch hier dieselbe, wie bei den Cacaobohnen.

100 im Wasserbade getrockneter Reis gaben 0,375 Asche.

3,201 reine Asche (wo Kohle und Sand abgezogen ist) gaben 0,132 phosphorsaures Eisenoxyd, 0,411 kohlensauren Kalk, 0,380 pyrophosphorsaure Magnesia für die Magnesiamenge, und 2,62 pyrophosphorsaure Magnesia für die übriggebliebene Phosphorsäure, sammt 0,044 Kieselsäure.

1,375 reine Asche gaben 0,507 Chloralkalimetalle und 1,445 Kaliumplatinchlorid.

Es ist hiernach die Zusammensetzung der Asche :

Kali	20,21
Natron	2,49
Kalk	7,18
Magnesia	4,25
Phosphorsaures Eisenoxyd	4,12
Phosphorsäure	60,23
Kieselsäure	1,37 *)
	99,85.

Ueber Hämatoidin und Bilifulvin;

von Prof. *Virchow* **).

Seitdem ich meine Untersuchungen über den von mir Hämatoidin genannten, aus der Umwandlung des Blutroths hervor-

*) Die Menge der Kieselsäure ist hier augenscheinlich zu grofs, indem sie theilweise von der Porcellanschale herrührt. Bei Einäscherung von Reis würde man jedenfalls wohl thun, sie mit Zusatz von einer Basis, entweder Kalk oder Baryt, vorzunehmen, weil man sonst leicht einen Verlust von Phosphorsäure und möglicherweise auch von Schwefelsäure zu befürchten hat.

**) Aus den Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg, Bd. I, Nr. 19 und 20, vom Verfasser mitgetheilt.

gehenden Farbstoff publicirt habe (Archiv f. path. Anat. 1847. Bd. I), ist derselbe aufser von Hrn. Kölliker, dessen Angaben ich als bekannt voraussetze, von verschiedenen Beobachtern, namentlich von Lehmann, Paget, Gluge, Lebert, H. Meckel gesehen worden. Verdeil und Dollfus (Sitzung der Acad. des sc. v. 3. Juni 1850; diese Annalen Bd. LXXIV, Heft 2, S. 216) gewannen aus Ochsenblut einige tiefrothe, undurchsichtige Massen, welche die Form des Hämatoidins hatten, nur weniger durchscheinend waren. Diese Untersucher coagulirten das fibrinfreie Blut durch Wärme, filtrirten, dampften das Filtrat zur Syrupdicke ein, setzten Alkohol hinzu, filtrirten, destillirten von dem Filtrat allen Alkohol ab und versetzten die sehr concentrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure. Es entstand dann eine zum grofsen Theil aus Fett bestehende Abscheidung, in der auch die rothen Krystalle enthalten waren, die jedoch nicht weiter bestimmt wurden, obschon sie gewifs ein sehr grofses Interesse besitzen.

Ueber die chemische Beschaffenheit des Hämatoidins scheint zuerst Lehmann weitere Untersuchungen angestellt zu haben, indem er angiebt (Lehrb. d. physiol. Chemie, Bd. I, S. 311), dafs er kleinere, lichte Krystalle desselben einigemal von schwefelsäure- oder ammoniakhaltigem Alkohol aufgelöst und durch Neutralisation wieder präcipirt werden sah, jedoch nicht immer; die künstliche Darstellung des Hämatoidins gelang ihm ebenso wenig, als mir. — Gluge (Pathol. Histologie 1850, S. 25) erwähnt, dafs die Hämatoidinkrystalle „zuweilen ein sehr verschiedenes Verhalten gegen dieselben Reagentien zeigen"; er sah in einem Fall die rhombischen Krystalle des Hämatoidins unter Einwirkung von concentrirter Salpetersäure in rothe Körnchen mit beträchtlicher Entwicklung von Luftblasen zerfallen, was auf eine Combination des Farbstoffes vielleicht mit kohlensaurer Kalkerde in den Krystallen deute. Später (S. 65, Not. 1) berichtet er einen Fall von Lungenapoplexie, wo sich rubinrothe,

rhombische Krystalle fanden, die in concentrirter Schwefelsäure durchaus keine Veränderungen erlitten, indem das Rubinroth sich nur in Gelbroth verwandelte; kaustisches Kali wirkte in der von mir angegebenen Art auf sie ein. In diesem Falle fanden sich auch die von mir beschriebenen schwarzen Krystalle.

In demselben Werk befindet sich eine briefliche Mittheilung von Lebert, welcher in einer Substanz, die aus der Leber, aus der Nähe eines Hydatidensackes stammte, zwei Arten von Krystallen unterschied, von denen die zweite als neue, noch nicht beschriebene Form des Hämatoidins bezeichnet wird. Er beschreibt sie als bestehend aus langen Nadeln von $\frac{1}{25}$ Millim. Länge und $\frac{1}{200}$—$\frac{1}{300}$ Breite; ihre Farbe orangegelb, aber mehr braunroth; sie sind bald unregelmäfsig gruppirt, bald bilden sie um einen unregelmäfsigen Fleck oder um eine Gruppe prismatischer Krystalle schöne Strahlen in Form eines Malteserkreuzes aus 4—7 Hauptstrahlen, die 7—9 Krystalle einschliefsen. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie nur sehr langsam auf und die bläuliche Farbe, sowie die anderen angegebenen Farbenerscheinungen scheinen mehr in der umgebenden Substanz, als in den Krystallen Statt zu haben. Nur die Kalisolution löst sie sehr schnell ganz und sie krystallisiren nicht wieder aus dieser Lösung. Das Kali giebt der Lösung die eigenthümliche grüne Farbe, wie bei Einwirkung auf Gallenfarbstoff. Auf Tab. I, fig. 47 bei Gluge findet sich die entsprechende Abbildung.

Auch H. Meckel (Müller's Archiv 1850, S. 240 und 269, Tab. VII, fig. 4) fand neben den rhombischen Krystallen spiefsige bei kirrhonotischem Fötus, theils im Bindegewebe, theils in sternförmigen Haufen beweglich in den Capillargefäfsen. Diese Beobachtung ergänzt demnach das von mir über die Kirrhonose Gefundene (Archiv f. path. Anat. B. I, S. 467) in sehr erwünschter Art, indem ich den Farbstoff nur in diffuser Form gesehen hatte.

Allein die Form ist keine neue, denn sie findet sich schon in den Abbildungen von Zwicky (de corp. lut. orig. 1844, fig. 11, B. 12 a); es ist die erste der von ihm unterschiedenen Arten, die flava vel spadicea crystalla, die glebulae ex angustissimis prismatis vel acubus compositae (vgl. meine Zusammenstellung im Archiv S. 393). Ich selbst habe sowohl kleine Stäbchen, als lange, zusammengesetzte Säulen erwähnt (S. 391), nur die Gruppen damals nicht beobachtet. — Auch die chemischen Angaben scheinen mir keinen Fortschritt unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand auszudrücken, indem dadurch eben nur der schon von mir angezeigte Unterschied in der Widerstandsfähigkeit des Hämatoidins verschiedener Orte gegen chemische Reagentien, die Unmöglichkeit einer eigentlichen Lösung desselben und das Auftreten der Farbenerscheinungen sowohl in der sich zerstreuenden Krystallmasse, als in dem umgebenden, nicht krystallinischen Pigment (Archiv S. 417—18) bestätigt werden. Gluge's Angaben sind, wie gewöhnlich, so allgemein und unbestimmt mitgetheilt und beweisen so wenig einen in mikrochemischen Untersuchungen geübten Forscher, dafs sie nur hingestellt scheinen, um Zweifel anzuregen. Der Schlufs aus dem Auftreten von Luftblasen auf die Anwesenheit von kohlensaurem Kalk, während nur ein Zerfallen der Substanz in Körner und keinerlei Lösung beobachtet wurde, ist ohne alle Berechtigung, zumal wenn man sich erinnert, dafs nach Mulder bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Proteïnkörper sich Stickstoff entwickelt.

Die Lücke, welche hier die Untersuchungen liefsen, hat der Autor der „rationellen" Pathologie sich beeilt, durch eine Hypothese auszufüllen. Henle (Handb. der rationellen Path. 1850, Bd. II, S. 737—39) erkennt meinen Schlufs an, dafs die Krystalle ein complicirteres Gefüge haben, als man dieser Art von Körpern zuzugestehen pflege, allein „er vermag nicht zu erkennen, worauf sich meine Behauptung stütze, dafs das in Kali und Säuren Unlösliche eine veränderte eiweifsartige Sub-

stanz und dieselbe Substanz sey, welche die Pigmentkörnerhaufen verbindet und als ein ungefärbter Saum umgiebt.“ Indem er sich sodann auf das Gebiet der „rationellen“ Chemie begiebt, nimmt er für die Entstehung der Krystalle den Vorgang der Pseudomorphose zu Hülfe, und stellt die Vermuthung auf, es möchte die ursprüngliche Grundlage derselben ein krystallinisches Fett, Stearin oder Cholesterin seyn. Er erinnert wieder an den Glauben Zwicky's von der fettigen Natur der *fertigen* rothen Krystalle, den ich schon früher als auf *unrichtige Beobachtungen* begründet zurückgewiesen habe. Er citirt weiter die Mittheilung von mir, dafs ich einmal farbige Rhomben an Fettzellen haftend gefunden habe, wobei er sich erlaubt, meine Angabe, dafs die von einem Punkt divergirenden Strahlen der Fettzellen in diesem Falle wahrscheinlich durch Falten der Membran und nicht durch eine Krystallisation des eingeschlossenen Fettes bedingt zu seyn schienen, ohne Weiteres auf „sternförmige *Stearin*-Krystalle“ zu beziehen! Auch verwerthet er für seinen Zweck eine Beobachtung von Scherer, welche ich auf Hämatoidin, Scherer auf Cholesterin gedeutet hatte, allein mein College Scherer hält vorläufig weder das Hämatoidin für Cholesterin oder sonst ein Fett, noch glaubt er die von mir gemachte Beziehung seiner Beobachtung auf Hämatoidin als richtig anerkennen zu müssen. Von dieser Collecte von Beweisen bleibt also nichts übrig, als meine eigene Beobachtung, dafs ich einmal Hämatoidinkrystalle an der Oberfläche von Fett wahrgenommen habe.

Dieses ist nun freilich, wie ich seitdem erfahren habe, überraschend oft der Fall. Sowohl an den Fettzellen des Unterhautgewebes etc., als auch an freien Fetttropfen sieht man die Krystalle aufsitzen, und wo nur irgend Hämatoidin und Fett gleichzeitig vorhanden sind, kann man fast immer annehmen, das erstere dem letzteren anhaften zu sehen, gewöhnlich so, dafs die Hämatoidinkrystalle mit einer ihrer breiten Seiten- oder Endflächen auf dem *flüssigen* Fett aufsitzen. Noch vor Kurzem

habe ich diefs in sehr grofsem Umfange beobachtet. Einmal in dem sehr reichlichen Exsudat einer alten hämorrhagischen Pericarditis, wo in der schmutzigrothen Flüssigkeit sehr viel freies Fett schwamm, das an seiner Oberfläche mit grofsen Hämatoidinkrystallen dicht besetzt war. Das andere Mal in dem Exsudat des Echinococcensackes der Leber, dessen Geschichte Herr Rinecker mittheilen wird. In demselben schwammen grofse, halbfeste Tropfen eines gelblichen Fettes, bis zur Gröfse einer kleinen Erbse, an denen intensiv zinnoberrothe Punkte bis zur Gröfse eines kleinen Stecknadelkopfs ansafsen, die durch und durch aus krystallinischem Hämatoidin bestanden. Es konnte leicht gesammelt und trocken aufbewahrt werden. — Allein nicht blofs, dafs das Fett eine Art von Anziehung auf das Hämatoidin ausübt; es scheint allerdings, was keine der früher bekannten Beobachtungen zeigte, die Entwicklung desselben, die Umwandlung des Hämatins zu befördern. Der früheste Fall für die Entstehung der Krystalle, den ich besitze, betrifft einen Fall von Amputation des Oberarms, wo sich in dem Fettzellgewebe des Amputationslappens schon am 4. Tage nach der Operation das Hämatoidin fand. In einem anderen Falle fand sich im Umfange eines Hautabscesses an der Hand ein intensiv gelb, wie mit Gallenfarbstoff imprägnirtes Fettzellgewebe. Die einzelnen Fettzellen erschienen unter dem Mikroscop trüb und schwefelgelb. Als ich concentrirte Schwefelsäure hinzusetzte, wurde die Oberfläche grün, blau, violett und es hoben sich an ihnen allmälig sphärische, ganz klare und blasse Membransegmente in grofser Zahl ab, wie man es an den Körpern des Gehirnsandes bei Behandlung mit Salzsäure sieht. Beim Druck platzten diese Häute und es entleerte sich ein vollkommen ungefärbtes Fett. Die färbende, wahrscheinlich aus Extravasat-Blutroth entstandene, peripherische Schicht war also sehr wohl von dem ungefärbten Fett zu unterscheiden.

Ich mufs daher im Wesentlichen bei den Angaben in Beziehung auf das Verhalten des Fettes zu dem Hämatoidin stehen bleiben, die ich schon früher gemacht habe (Archiv S. 394, 416, 420). Namentlich mufs ich nochmals besonders hervorheben, dafs das Vorkommen gefärbter Fetttropfen im dem Hof, welcher sich nach Einwirkung concentrirter Mineralsäuren um das Hämatoidin ausbreitet, nichts beweist, indem auch hier das Fett ungefärbt und seine Oberfläche entweder mit einer gefärbten Schicht überzogen ist, oder überhaupt nur farbig erscheint, wahrscheinlich durch blofse Spiegelung. Das Phänomen zeigt sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Bindegewebe, das durch Kali aufgeschlossen ist, wobei sich Erytroprotid bildet. (Archiv S. 411). Dafs das Cholesterin nicht durch Pseudomorphose in Hämatoïdin übergehe, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man Hämatoidin- und Cholesterinkrystalle dicht neben einander an demselben Entstehungsorte z. B. in Schilddrüsen-Cysten wahrnimmt und ihre krystallographische Verschiedenheit berücksichtigt. Endlich eine Pseudomorphose des Stearins anzunehmen, möchte wohl mehr gewagt, als rationell erscheinen, bevor man nicht die Möglichkeit des Vorkommens reiner Stearinkrystalle an den fraglichen Punkten oder im menschlichen Körper überhaupt nachgewiesen, sowie deren Umwandlung aus den rhombischen, mit sphärischen Seitenflächen versehenen Tafeln oder den dünnen rhombischen Prismen, in denen nach C. Schmidt (krystallonomische Untersuchungen S. 83—84) Stearin und Stearinsäure krystallisiren, in *schiefe* rhombische Säulen gezeigt hat. Dabei möge man aber nicht übersehen, dafs meine Angaben sich nicht blofs auf die Hämatoidin-Krystalle, sondern auch auf die nicht krystallinischen *Körner* beziehen, und dafs man daher auch an einfachen Körnern einen Act der Pseudomorphose nachweisen müfste.

Auf welche Weise das *flüssige* Fett (Elain und Margarin) die Hämatoidinbildung unterstütze, läfst sich nur hypothetisch

beantworten. Die Untersuchungen von v. Wittich (De hymenogonia albuminis. Comment. pro venia legendi. Regiom.) haben gezeigt, dafs neutrales Fett in alkalischen Flüssigkeiten auch bei gewöhnlicher Temperatur an seiner Oberfläche zum Theil verseift wird, während bei Anwesenheit von Eiweifs ein Theil des letzteren in Form einer Haptogenmembran niedergeschlagen wird, da es das zu seiner Lösung nöthige Alkali durch die Verseifung verliert. Für manche Fälle könnte man vielleicht diese Erfahrung zur Deutung gebrauchen, z. B. in dem oben angeführten Falle von dem schwefelgelben Fett des Unterhautgewebes, allein für die Mehrzahl erscheint sie unzureichend, indem die Hämatoidin-Krystalle sich auch an Fetttropfen finden, an denen eine Haptogenmembran nicht nachzuweisen ist. In der Mehrzahl von Fällen entsteht überdiefs das Hämatoidin, ohne dafs es überhaupt an Fett direct anliegt.

Für jemand, der die Absicht der Erkenntnifs hat, ist es meiner Meinung nach nicht schwer zu erkennen, worauf ich meine „Behauptung“ gestützt habe, dafs „*wahrscheinlich* eine veränderte Proteïnsubstanz es sey, welche das Material des nach Behandlung der Pigmentkrystalle u. a. durch differente chemische Mittel zurückbleibenden amorphen, leicht körnigen Wölkchens hergebe, und welche in vielen Fällen bei der Bildung von Pigment in amorpher Proteïnsubstanz als ein schildpattartiger, ungefärbter Saum die gefärbten Körner umgebe.“ Ich hatte nämlich früher gezeigt, dafs Hämatoidinkrystalle unter dreierlei Verhältnissen entstehen können: 1) in Zellen, 2) in amorpher Proteïnsubstanz (beidemal aus diffundirtem Hämatin), 3) aus Haufen von Blutkörperchen, die ohne Diffusion des Hämatins verschmelzen und sich zusammen verändern. Ich hatte ferner zu zeigen gesucht, dafs das Hämatoidin, trotz der scheinbaren Verschiedenheit dieser Verhältnisse, doch jedesmal aus gleichartigen, chemischen Substanzen hervorgehe, indem neben dem Hämatin in dem ersten Falle der albuminöse Zelleninhalt, in dem zweiten

freie Proteïnsubstanz (Faserstoff), in dem dritten die sonstigen Bestandtheile der Blutkörperchen vorhanden seyen. Durch Experimente, deren erster Theil in der Zeitschr. für rat. Med. Bd. IV, S. 281, der zweite in unserem Archiv S. 435 folgg. mitgetheilt ist, hatte ich die Zusammensetzung der Blutkörperchen genauer, als es bis dahin geschehen war, festzustellen gesucht. Ich hatte gezeigt, dafs in ihnen aufser dem Hämatin die dem Faserstoff ähnliche und als Proteïnsubstanz anzusprechende Membransubstanz, für welche ich den Namen *Globulin* vorschlug, und eine den alkalischen Eiweifslösungen gleichende Inhaltssubstanz zu unterscheiden seyen. Ueberall fand sich also neben dem Hämatin irgend ein Proteïnkörper. Wenn nun an *derselben* Stelle, wo diese beiden coexistirten, späterhin Pigmentkörner und Hämatoidinkrystalle auftreten, deren allmälige Entwicklung z. B. aus verschmolzenen Haufen von Blutkörperchen nicht mehr bezweifelt wird, so kann doch kein Schlufs einfacher seyn, als dafs jene Körner und Krystalle, welche später weder Hämatin, noch Eiweifs, Faserstoff u. a. enthalten, durch die Umwandlung von Hämatin *und* Proteïnkörper, welche beide gleichzeitig präexistiren, entstehen. Wenn sich nun ferner zeigt, dafs an den Körnern und Krystallen ein färbender und ein farbloser Bestandtheil unterschieden werden kann, was ist natürlicher, als den farbigen dem Hämatin und den ungefärbten den Proteïnkörpern zuzuschreiben? Dabei darf wohl nicht noch besonders erinnert werden, dafs alle Proteïnkörper, wie sie im menschlichen Körper vorkommen, einen kleinen Fettgehalt haben und dafs dieses ihnen anhaftende Fett mit in die Metamorphose eingehen und sich in dem ungefärbten Wölkchen, welches nach dem Ausziehen des Hämatoidins zurückbleibt, vorfinden kann.

Das andere Bedenken von Henle, dafs „zwei Materien, von welchen jede für sich nur amorph erscheint, in einer nur mechanischen Verbindung krystallinische Form annehmen sollten", ist ziemlich unüberlegt, da noch Niemand eine der in den

Krystallen vorhandenen Materien isolirt dargestellt hat, sie vielmehr bis jetzt nur durch die gewaltsamsten chemischen Eingriffe *unter fortschreitender Zerstörung* von einander getrennt werden konnten, wie ich umständlich gezeigt habe. Ob ihre Verbindung eine blofs mechanische, oder nicht vielmehr eine jener eigenthümlichen Paarlingsverbindungen sey, ist noch durchaus fraglich. Ueberdiefs haben unsere Erfahrungen über Krystallbildung durch die Mittheilungen von Reichert über eine eiweifsartige Substanz in Krystallform (Müller's Archiv 1849, S. 197, Tab. I, fig. VI) eine wesentliche Erweiterung erhalten. Reichert fand tetraëdrische Krystalle in einer, wie trocken gewordenes Blut aussehenden und wahrscheinlich aus Blutextravasat hervorgegangenen Substanz, welche die Oberfläche der Placenta und der Hüllen eines fast reifen Meerschweinchenfötus, sowie die an die Placenta zunächst angrenzende Schleimhaut des Mutterthieres bedeckte. Die Krystalle waren blutroth und schienen aus einer *mit Hämatin durchtränkten Proteïnsubstanz* zu bestehen. Obwohl ihre sonstigen, sehr merkwürdigen chemischen und physikalischen Eigenschaften zu den Hämatoidinkrystallen keine erhebliche Beziehung zeigten, so ist es doch kein Zweifel, dafs die genetische Aehnlichkeit bedeutend grofs ist. Bestätigt sich die Ansicht von Reichert, dafs die Krystallisation eine dem Proteïnkörper inhärente Eigenschaft ist, so würde es auch für unsere Krystalle fraglich werden, ob nicht die Bildung derselben dem Proteïnkörper, der dazu concurrirt, zugeschrieben werden mufs. Der Farbstoff würde sich dann in ihnen verhalten, wie z. B. in den Quarzkrystallen die färbenden Metallsalze, als ein für die Krystallisation nicht bestimmender und vielleicht nur mechanisch beigemengter Bestandtheil, und nur der Proteïnkörper würde das Material des Krystallgerüstes hergeben. Da Reichert gezeigt hat, dafs die Form seiner Krystalle trotz chemischer Verbindungen und Volumveränderungen ihrer Substanz dieselbe bleibt, so kann man sich auch für unsere

Krystalle eine Reihe fortschreitender Veränderungen des einmal gebildeten Krystalls mit allmäliger chemischer Zersetzung der Grundsubstanz denken, und es läfst sich begreifen, wie unter fortwährender Abgabe von Ammoniak- und Wasseratomen allmälig Krystalle von so überwiegendem Kohlenstoffgehalt entstehen können, dafs ihre Reinheit die der vegetabilischen Kohle übertrifft (Archiv S. 444).

Meine Untersuchungen über die Derivatkörper des Hämatins, namentlich über das Hämatoidin, führten mich auf Vergleichungen mit dem Gallenfarbstoff und auf die Frage von der Entstehung desselben aus dem Blutfarbstoff. Die grofse Aehnlichkeit, die zwischen dem Hämatoidin und dem Cholepyrrhin bestand, liefs zunächst den Nachweis von Cholepyrrhinkrystallen ähnlicher Art wünschen. Allein aus der Galle hatte nur Berzelius einmal kleine rothgelbe Krystalle, die er *Bilifulvin* nannte, dargestellt, und Bizio hatte in krankhaft veränderter Galle smaragdgrüne, rhomboidale Krystalle gefunden, die er *Erythrogen* taufte. Ich selbst fand nur in und an der Wand von Ecchinococcensäcken der Leber Hämatoidin und zuweilen fast krystallinische Körner und Klumpen von Cholepyrrhin. (Archiv S. 421—31.)

Seit jener Zeit hat Lehmann (Physiol. Chem. 1850, Bd. II, S. 64) eine dem Erythrogen ähnliche Substanz gewonnen, von welcher er jedoch nicht angiebt, ob sie krystallisirt war, während Bizio erwähnt, dafs die rhomboidalen Prismen, welche er erhielt, biegsam, mit dem Nagel zu ritzen und dem Messer zu schaben, fettig anzufühlen waren, also ziemlich grofs seyn mufsten. — Das Bilifulvin ist noch nicht wieder dargestellt worden.

Um so überraschender war es mir daher, als ich im Laufe dieses Sommers zuerst *in der Galle und der Leber* eines Mannes, der an Leberkrebs gestorben war, krystallinische Bildungen fand, welche wahrscheinlich dem Bilifulvin entsprachen. Seitdem habe ich, einmal aufmerksam, zu wiederholten Malen diese Beob-

achtung bestätigen können. Die Krystalle finden sich unter so constanten Verhältnissen, dafs man es mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit aus dem Ansehen einer Galle vorhersagen kann, ob sie Krystalle enthalten wird oder nicht. Es sind hauptsächlich zwei Bedingungen, unter denen sie sich innerhalb der Gallenblase bilden: Retention der Galle und chronischer Katarrh der Blase. Wenn von der leicht entzündeten Schleimhaut der Gallenblase Schleim in reichlicherer Menge abgesondert wird und in Contact mit der Galle einige Zeit stagnirt, so treten sehr schnell gegenseitige Zersetzungen ein. Der Schleim verliert seine fadenziehende Beschaffenheit und bildet, mit zahlreichen, zerfallenden Epithelien gemischt, bröckliche, schmierige Klümpchen von durchscheinendem Ansehen, an welche sich der Gallenfarbstoff niederschlägt, um später weiteren Veränderungen zu unterliegen und mit dem veränderten Schleim die Grundlage zu Gallensteinen zu bilden. Gleichzeitig wird — wahrscheinlich in Folge der Zersetzung der fettsauren und cholsauren Salze vermittelst einer neu entstandenen Säure — Fett in Form von Tropfen und Krystallen frei, welche letztere seltner die kleinen, oft garbenförmig gesammelten Spiefse der Margarinsäure, meist die bekannten Cholesterintafeln darstellen. Für das blofse Auge stellt sich solche Galle gewöhnlich dar als eine etwas dickflüssige, zuweilen fast breiige, klumpige Masse von dunkelbrauner Farbe, in der man manchmal noch besondere kleine, dunkle Pünktchen unterscheiden kann. Unter dem Mikroscop zeigen sich namentlich an diesen letzteren Stellen häufig die Krystalle des Bilifulvins.

Dieselben bilden stets längliche, sehr feine Nadeln, deren Form anfänglich sehr unregelmäfsig erscheint, deren Farbe immer gelbroth ist. Sie liegen meist einzeln oder zu mehreren verbunden, inmitten anderer, namentlich schleimiger Substanz, aus der sie sich jedoch vollständig isoliren lassen. Ihre Länge beträgt meist bis gegen 0,005''', doch auch das Doppelte und

darüber, während ihre Dicke sehr gering, zuweilen kaum mefsbar ist, meistentheils etwa 0,0005''' Durchmesser zeigt. Auf den ersten Anblick glaubt man bei den meisten ein dickeres, kolbig angeschwollenes Ende und eine ganz feine, haarscharfe Spitze zu sehen, und da sie sehr oft eine gebogene, mehrfach gekrümmte und gewundene Gestalt haben, so bieten sie manche Aehnlichkeiten mit den Krystallnadeln des harnsauren Ammoniaks, welche um die ursprünglichen Kugeln anschiefsen. Bei genauerer Untersuchung, indem man sie schwimmen und sich wälzen läfst, und das Mikroscop auf verschiedene Theile verschieden einstellt, findet man, dafs alle diese scheinbaren Unregelmäfsigkeiten sich aus der zusammengesetzten Beschaffenheit der einzelnen Nadeln erklären. Jede gröfsere Nadel besteht nämlich aus einem Aggregat kleinerer Krystalle, welche sich bald gleichmäfsig hinter- und aufeinander lagern, so dafs man an dickeren Exemplaren sogar eine Art von Querstreifung oder Bänderung auf der langen Fläche erkennen kann, bald unter mehr oder weniger starken Winkeln sich zusammensetzen, wie ich diefs schon früher beschrieben und von solchen Bildungen aus einem Ecchinococcensack abgebildet habe (Archiv Tab. III, fig. 11). Auf diese Weise erscheinen dann manche Nadeln eckig, zackig, gekrümmt, und ein winkelig angesetztes Stück kann bei gewissen Einstellungen eine schmale Seitenfläche oder eine breite Oberfläche darbieten und danach schmal und spitz, oder dick und klumpig erscheinen. Schon die kleinsten Stücke, welche man wahrnimmt, setzen sich so zusammen, doch ist es noch häufiger, dafs an einer langen, grofsen Nadel kleine Quer- oder Schiefansätze geschehen. Diese Verbindung ist aber nicht immer fest, vielmehr sieht man beim Schwimmen und Drehen der Nadeln die Anhänge sich bewegen, so dafs offenbar nur ein hoher Grad von Anziehung die an sich getrennten Stücke zusammenhält. Gröfsere Gruppen und drusenartige Verbindungen sind selten, dagegen sieht man um so öfter die Bilifulvinkrystalle

in Verbindung mit Fetttropfen und Cholesterintafeln. Bei den letzteren liegen sie regelmäfsig den schmalen Seiten eng an, während sie auf der Tafelfläche selbst sich kaum finden. Die Fetttropfen, namentlich kleinere, sitzen häufig dem einen Ende der Bilifulvinnadeln so an, dafs es fast aussieht, als seyen die Nadeln hohl und die Tropfen quöllen am Ende hervor.

Die Farbe der Nadeln ist, wie ich glaube, dieselbe, wie die des Hämatoidins: gelbroth mit helleren und dunkleren Nuancirungen je nach der Dicke und Gröfse des Stückes. Man sieht sie am schönsten, wenn man die Masse in Wasser fein zertheilt und auf dem Objectglase eintrocknen läfst. Je dicker die Masse ist, je mehr gefärbt die Flüssigkeit überhaupt ist, um so weniger erkennt man die Färbung der Nadeln, und in sehr gelber oder brauner Umgebung sehen sie zuweilen farblos aus und gleichen Margarinnadeln, mit denen sie vielleicht öfter verwechselt sind. In dünnen Lagen erkennt man sie überall gefärbt; untersucht man dagegen in dickeren Schichten von Galle, so sieht es häufig aus, als sey nur die schmale Seite farbig, die breitere farblos.

Aufser diesen Nadeln findet man zuweilen, namentlich wenn die Galle viel freies Fett enthält, noch andere krystallinische Farbstoffbildungen, welche wie Stücke von Hämatoidinkrystallen aussehen. Sie sitzen gewöhnlich auf der Oberfläche von Fetttropfen auf und zeigen scharfe eckige Kanten und Flächen bei einem dunkel zinnober- oder rubinrothen Aussehen. Sie lassen sich schwer von den Fetttropfen isoliren, zeigten mir aber nie ein vollständiges Krystallbild.

Die Bilifulvinnadeln zeigen gegen Reagentien ein von dem Hämatoidin vollkommen verschiedenes und doch wieder ähnliches chemisches Verhalten. Kaustische Alkalien, namentlich *Kali*, schmelzen sie geradezu und mit ziemlicher Schnelligkeit. Gröfsere Nadeln zerbrechen dabei anfangs in eine Zahl kleinerer Stücke, zwischen denen förmliche Lücken erscheinen, und welche kurz

vor ihrem Verschwinden ganz farblos aussehen. Sehr rasch schmelzen aber auch diese Stücke, wie Eis, zusammen und es bleibt nichts zurück. Aus der neutralisirten und angesäuerten Lösung sieht man keine Krystalle wieder anschiefsen, auch keinen Niederschlag erfolgen, der gerade auf die Krystalle zu beziehen wäre. — *Essigsäure* erzeugt auch bei längerer Einwirkung keine Veränderung. — *Concentrirte Schwefelsäure* greift die Nadeln bei langsamer Einwirkung erst allmälig an, indem sie anfangs dunkler werden; bei schnellem Strom bildet sich einen Augenblick ein rothgelber Hof um die Nadeln, indem sich der Farbstoff zerstreut, dann verschwindet Alles, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen. — *Reine Salpetersäure* wirkt sehr wenig auf die Nadeln. Während die umliegende gallige Masse die schönen Farbenveränderungen durchmacht, welche das Cholepyrrhin während seiner Zersetzung zeigt, bleiben die Nadeln unverändert, und man sieht sie in dem Grün, Blau, Violett, und endlich in den fast entfärbten Massen noch immer mit ihrer gelbrothen Farbe. Nur da, wo die Einwirkung sehr intensiv stattfindet, werden auch die Nadeln zerstört, ohne besondere Erscheinungen hervorzubringen.

Diesen Beobachtungen nach würde das Bilifulvin mehr den körnigen Pigmenten gleichstehen und etwa die Stufe zwischen dem Hämatoidin und dem Melanin einnehmen.

Anfänglich war es mir schwer, die Nadeln des Bilifulvins als rein anzusehen, da nämlich zuweilen Pilzfäden und Margarinkrystalle in der Galle vorkommen, welche bei ihrer Kleinheit so grofse Aehnlichkeit mit den Nadeln haben, dafs es zuweilen scheint, als seyen diese nur durch eine Ablagerung von Farbstoff auf Pilzfäden oder Margarinkrystalle gebildet. (Vgl. J. Vogel Icones Tab. XX, fig. 3, 4.) Allein die chemische Untersuchung widerlegt diese Ansicht bald. Aether nimmt die Fetttropfen und die Fettkrystalle hinweg und läfst die Nadeln unverändert zurück; Kali und Schwefelsäure zerstreuen die

Krystallisirtes Kupfercyanür.

Das Bd. LXXIV, S. 206 d. Ann. krystallographisch beschriebene Kupfercyanür wird in diesen aufserordentlich glänzenden, farbenspielenden Krystallen erhalten, wenn man mit Wasser vermischtes Bleikupfercyanür durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, mit der Vorsicht, dafs von diesem ein Ueberschufs vermieden wird, der sonst auch das entstandene Wasserstoff-Kupfercyanür zersetzen würde, und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Lösung dieses letzteren der freiwilligen Verdunstung überläfst, wodurch es sich in Blausäure und krystallisirendes Kupfercyanür zersetzt.

Die Angabe a. a. O., dafs diese Krystalle Wasser enthalten, ist irrig. Sie sind, wie die Analyse gezeigt hat, wasserfrei, sie haben aber die Eigenschaft, beim Erwärmen undurchsichtig weifs zu werden, ohne Aenderung der Form und des Gewichts.

W.

Analyse der Erdkastanien (Wurzelknollen von Cyperus esculentus);

von *Ramon Torres Muñoz y Luna* *).

Man bezeichnet als Erdkastanien (im Spanischen *chufa*, im Französischen *souchet comestible*) die zusammengewachsenen Wurzelknollen von Cyperus esculentus, einer in einigen Theilen Spaniens angebauten Pflanze. Die Erdkastanien sind seit einiger Zeit zu Madrid Gegenstand eines ziemlich bedeutenden Ver-

*) Compt. rend. XXXII, 590. Die Untersuchung ist ausführlicher mitgetheilt im Journ. de pharm. et de chim. [3] XIX, 336.

brauchs geworden; man verbraucht jährlich etwa 12000 Kilogramm, zur Bereitung eines Kühltranks. Nach Luna enthält die Wurzelknolle :

Oel	28,06
Stärkmehl	29,00
Rohrzucker	14,07
Albumin	0,87
Cellulose	14,01
Wasser	7,10
Gummi, Farbstoff, Salze und Verlust	6,89
	100,00.

Das Oel, welches man durch Auspressen leicht erhalten kann, steht dem Oel der süfsen Mandeln nahe.

Das Stärkmehl bildet kleine Körner, deren dickstes nicht über 20 Tausendtel Millimeter grofs ist. Der Durchmesser der kleinsten ist nur 4 bis 6 Tausendtel Millimeter.

Der Zucker kann leicht krystallisirt erhalten werden. Zu diesem Ende behandelt man die zerkleinerten Erdkastanien, nach vorläufigem Befreien von Oel durch Auspressen zwischen heifsen Platten, mit Wasser. Man seiht den erhaltenen Brei durch ein Tuch und prefst aus. Aus der Flüssigkeit setzt sich das Stärkmehl ab; man decantirt und setzt $\frac{1}{100}$ des Gewichts an Baryt zu, um zu läutern und die Gährung zu verhindern; man stellt nachher den Zucker nach Dubrunfaut's bekannter Methode dar.

Luna glaubt, dafs das von ihm angegebene Verfahren im Grofsen zu der Darstellung von Oel, Stärkmehl und Zucker aus Erdkastanien dienen könne.

Ausgegeben den 3. Juli 1851.

